ХИМИЯ



Справочные материалы

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ Э				
		I	II	III	IV	V
I	1	1 H ВОДОРОД 1,00797				
II	2	3 Li ЛИТИЙ 6,939	4 Be БЕРИЛЛИЙ 9,0122	5 B БОР 10,811	6 C УГЛЕРОД 12,01115	7 N АЗОТ 14,0067
III	3	11 Na НАТРИЙ 22,9898	12 Mg МАГНИЙ 24,312	13 Al АЛЮМИНИЙ 26,9815	14 Si КРЕМНИЙ 28,086	15 P ФОСФОР 30,9738
IV	4	19 K КАЛИЙ 39,102	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,08	Sc 21 СКАНДИЙ 44,956	Ti 22 ТИТАН 47,90	V 23 ВАНАДИЙ 50,942
	5	Cu 29 МЕДЬ 63,546	Zn 30 ЦИНК 65,37	31 Ga ГАЛЛИЙ 69,72	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72,59	33 As МЫШЬЯК 74,9216
V	6	37 Rb РУБИДИЙ 85,47	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,62	Y 39 ИТТРИЙ 88,905	Zr 40 ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb 41 НИОБИЙ 92,906
	7	Ag 47 СЕРЕБРО 107,868	Cd 48 КАДМИЙ 112,40	49 In ИНДИЙ 114,82	50 Sn ОЛОВО 118,69	51 Sb СУРЬМА 121,75
VI	8	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,905	56 Ba БАРИЙ 137,34	La* 57 ЛАНТАН 138,81	Hf 72 ГАФНИЙ 178,49	Ta 73 ТАНТАЛ 180,948
	9	Au 79 ЗОЛОТО 196,967	Hg 80 РТУТЬ 200,59	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,37	82 Pb СВИНЕЦ 207,19	83 Bi ВИСМУТ 208,980
VII	10	87 Fr ФРАНЦИЙ [223]	88 Ra РАДИЙ [226]	Ac** 89 АКТИНИЙ [227]	Ku 104 КУРЧАТОВИЙ [260]	Ns 105 НИЛЬСБОРИЙ [261]
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH_4	RH_3

* ЛАНТАНОИДЫ	Ce 58 ЦЕРИЙ 140,12	Pr 59 ПРАЗЕОДИМ 140,907	Nd 60 НЕОДИМ 144,24	Pm 61 ПРОМЕТИЙ [145]	Sm 62 САМАРИЙ 150,35	Eu 63 ЕВРОПИЙ 151,96	G ГАДО
** АКТИНОИДЫ	Th 90 ТОРИЙ 232,038	Pa 91 ПРОТАКТИНИЙ [231]	U 92 УРАН 238,03	Np 93 НЕПТУНИЙ [237]	Pu 94 ПЛУТОНИЙ [242]	Am 95 АМЕРИЦИЙ [243]	C КЮР

СКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ЕМЕНТОВ					
VI	VII	VIII			
	(H)				2 He ГЕЛИЙ 4,0026
8 O ИСЛОРОД 15,9994	9 F ФТОР 18,9984				10 Ne НЕОН 20,183
6 S ЕРА 32,064	17 Cl ХЛОР 35,453				18 Ar АРГОН 39,948
Cr 24 РОМ 51,996	Mn 25 МАРГАНЕЦ 54,938	Fe 26 ЖЕЛЕЗО 55,847	Co 27 КОБАЛЬТ 58,9332	Ni 28 НИКЕЛЬ 58,71	
4 Se ЕЛЕН 78,96	35 Br БРОМ 79,904				36 Kr КРИПТОН 83,80
Mo 42 ОЛИБДЕН 95,94	Tc 43 ТЕХНЕЦИЙ [99]	Ru 44 РУТЕНИЙ 101,07	Rh 45 РОДИЙ 102,905	Pd 46 ПАЛЛАДИЙ 106,4	
2 Te ЕЛЛУР 127,60	53 I ИОД 126,9044				54 Xe КСЕНОН 131,30
W 74 ОЛЬФРАМ 183,85	Re 75 РЕНИЙ 186,2	Os 76 ОСМИЙ 190,2	Ir 77 ИРИДИЙ 192,2	Pt 78 ПЛАТИНА 195,09	
4 Po ОЛОНИЙ [210]	85 At АСТАТ 210				86 Rn РАДОН [222]
106	107				
RO_3	R_2O_7	RO_4			
H_2R	HR				

64 НИЙ 57,25	Tb 65 ТЕРБИЙ 158,924	Dy 66 ДИСПРОЗИЙ 162,50	Ho 67 ГОЛЬМИЙ 164,930	Er 68 ЭРБИЙ 167,26	Tm 69 ТУЛИЙ 168,934	Yb 70 ИТТЕРБИЙ 173,04	Lu 71 ЛЮТЕЦИЙ 174,97
96 [247]	Bk 97 БЕРКЛИЙ [247]	Cf 98 КАЛИФОРНИЙ [249]	Es 99 ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	Fm 100 ФЕРМИЙ [253]	Md 101 МЕНДЕЛЕВИЙ [256]	No 102 НОБЕЛИЙ [255]	Lr 103 ЛОУРЕНСИЙ [257]

ХИМИЯ

Справочные материалы



ОБЩАЯ ХИМИЯ



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО



ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ

Книга для учащихся

Под редакцией
академика
Ю. Д. Третьякова

3-е издание,
переработанное

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1993

ББК 24я2я72
Х46

Авторы: Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников («Общая химия»), Я. А. Кеслер («Неорганическая химия»), К. А. Лукин («Органическая химия»), И. В. Казимирчик («Химическое производство», «Основные типы расчетных задач»)

Рецензенты: учитель-методист, директор школы № 4 г. Люберцы М. П. Ревенчук; кандидат хим. наук, доцент Л. Н. Акимова (МОПУ им. Н. К. Крупской)

Х46 **Химия:** Справ. материалы: Кн. для учащихся/ Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников, Я. А. Кеслер и др.; Под ред. Ю. Д. Третьякова.– 3-е изд., перераб.– М.: Просвещение, 1993.– 287 с., 4 л. ил.: ил.– ISBN 5-09-002969-5.

Книга предназначена учащимся школ, ПТУ и также всем, кто хочет обобщить и систематизировать основные сведения по общей, неорганической, органической химии и химическому производству с учетом возросшего уровня общего образования учащихся выпускного класса, более глубокого переосмысления основ химии, а также подготовиться (в случае выбора) к выпускным экзаменам в школах и вступительным экзаменам в институты.

$Х \frac{4306020000-373}{103(03)-93}$ КБ-32-52-1992 ББК 24я2я72

ISBN 5-09-002969-5

ОБЩАЯ ХИМИЯ





ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

§ 1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Важнейшим разделом современного естествознания является *химия* – наука о веществах и превращениях их друг в друга.

Химия играет большую роль в решении наиболее актуальных и перспективных проблем современного общества. К их числу относят:

1) синтез новых веществ и композиций, необходимых для решения технических задач будущего;

2) увеличение эффективности искусственных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственной продукции;

3) синтез продуктов питания из несельскохозяйственного сырья;

4) разработку и создание новых источников энергии;

5) охрану окружающей среды;

6) выяснение механизма важнейших биохимических процессов и их реализации в искусственных условиях;

7) освоение огромных океанических источников сырья.

Приведем лишь наиболее яркий пример, свидетельствующий о значении достижений химии в одной из перечисленных областей. Речь пойдет о синтезе материалов, обладающих сверхпроводимостью, которая заключается в исчезновении у проводника электросопротивления при температурах T, меньших критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c. К 1986 г. было исследовано огромное число химических композиций и достигнута рекордная температура: $T_c = 23{,}2$ К. Практическое использование этого явления сулит много заманчивого. Так, например, одна только замена обычных проводников на сверхпроводники в мощных линиях электропередач позволила бы сэкономить те 10–15% электроэнергии, которые мы теряем из-за выделения теплоты при ее транспортировке по обычным проводникам. Однако до сего времени столь очевидное использование явления сверхпроводимости сдерживалось ограниченными возможностями получения больших количеств жидкого гелия ($T_{кип} = 4{,}2$ К), необходимого для поддержания сверхпроводящего состояния ($T < 15–20$ К).

И вот, в 1986–1987 гг. учеными ряда стран были получены уникальные оксидные материалы, которые, подобно металлам, характеризуются низким сопротивлением при комнатной температуре, но обладают сверхпроводимостью уже при 90–100 К! И это, по-видимому, далеко не предел. Важность этого открытия заключается в том, что состояние сверхпроводимости в уже синтезированных материалах может быть технически реализовано при температуре кипения жидкого азота – $T_{кип} = 77{,}3$ К. Для понимания масштабов открывающихся перед наукой и техникой возможностей приведем две цифры: среднее содержание азота в воздухе составляет 78,1% по объему, а гелия – $4{,}6 \cdot 10^{-4}$%. Кроме того, работа криогенных установок для получения жидкого азота,



функционирующих при температурах около 70 К, обходится намного дешевле, чем работа аналогичной аппаратуры для получения жидкого гелия ($T \approx 0$ К).

Следовательно, уже в ближайшее время может начаться реальное техническое освоение явления сверхпроводимости и мы можем стать свидетелями революционных изменений технических возможностей человечества, базирующихся на крупных достижениях химической науки.

§ 2. О ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМЕ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИИ

Итак, одним из основных объектов химии являются *вещества*, из которых состоят все окружающие нас тела. *Телом* называют всё то, что имеет массу и объем. Капли дождя, иней на ветках, туман над рекой – тела, состоящие из одного вещества – воды.

В настоящее время известно около десяти миллионов веществ, и этот список чуть ли не ежедневно пополняется. Все вещества изучаются и получают свое название, поскольку, несмотря на наличие сходных признаков, каждое из них имеет свои индивидуальные свойства.

Изучая свойства веществ, химия не ограничивается только внешними качественными (прочность, цвет вещества, его устойчивость при нагревании и т. д.) или количественными (масса, температура плавления и кипения, плотность, значение разрушающей нагрузки и т. д.) наблюдениями. Она изучает и внутренние изменения, происходящие с веществами в результате физических явлений, которые не связаны с превращениями одних веществ в другие. Примером физических явлений служит переход вещества из одного агрегатного состояния в другое (превращение жидкой воды в пар при нагревании или в лед при охлаждении).

Но главная задача химии – выявление и описание таких свойств веществ, благодаря которым становятся возможными превращения одних веществ в другие в результате *химических явлений*, или *химических реакций*.

Реакции осуществляются благодаря особой форме движения материи, которая в классификации Ф. Энгельса занимает промежуточное положение среди пяти основных форм движения материи. Перечислим их в порядке увеличения сложности: механическое перемещение тел в пространстве, физические изменения, химические изменения, органические изменения и социальные процессы.

Чтобы иметь правильное представление о различных формах движения и способности к их взаимопревращениям, следует знать, что при возникновении более сложных или высших форм движения из более простых последние не исчезают. Например, многие химические изменения происходят под действием теплоты, а биологические изменения являются результатом ряда связанных химических реакций. Новая, более сложная форма движения материи существует как высшее единство прежних форм, включая их в себя, но обладает своими, только ей присущими особенностями, которых нет у породивших ее простых форм. В обратном процессе превращения высших форм в низшие последние не рождаются вновь, а лишь снимается высшее единство, которое обусловливало качественные особенности сложных форм движения.

Возникновение особой формы движения материи – *химических пре-*

вращений – связано с взаимодействием атомов, приводящим к образованию молекул, ассоциатов и агрегатов. Движение этих форм вещества лежит в основе физических процессов.

§ 3. АТОМ КАК ИСХОДНЫЙ УРОВЕНЬ ХИМИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ МАТЕРИИ

На схеме ① приведена структура организации материи, которая, как принято считать, состоит из вещества и поля. Каждый вид материи представлен своим набором элементарных частиц с массой покоя $m \neq 0$ и $m = 0$ соответственно. Однако нас с точки зрения химической организации особо интересуют только три типа элементарных частиц, которыми представлено вещество: протоны, нейтроны и электроны. При взаимодействии двух первых из них возникают положительно заряженные ядра, которые, притягивая отрицательно заряженные электроны, образуют атомы, формирующие следующий (после элементарных частиц) уровень организации материи.

Таким образом, из схемы видно, что атом является неким промежуточным уровнем в общей структуре организации материи, но с точки зрения химической организации он – низший исходный уровень.

Необходимо отметить, что схема, согласно которой атом образуется из элементарных частиц только трех типов, является упрощенной. Однако при рассмотрении структуры химической организации материи такое упрощение вполне оправданно – свойства атома и характер его взаимодействия с другими атомами можно однозначно объяснить только тремя параметрами: числом протонов, нейтронов и электронов, содержащихся в нем.

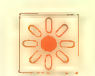
Атом – система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из ядра (образованного протонами и нейтронами) и электронов.

Атомы образуются при взаимодействии только трех типов элементарных частиц, но при этом возникает большой набор самых разнообразных устойчивых (или неустойчивых – радиоактивных) систем. Весь образовавшийся ансамбль подразделяется на совокупности, в каждую из которых входят только атомы, характеризующиеся одним и тем же зарядом ядра N. Эти совокупности называют *химическими элементами.*

В настоящее время известно 107 химических элементов. Каждый из них обозначают особым знаком (символом), представляющим собой первую или же первую и одну из последующих букв латинского названия элемента.

Наряду с понятием атом в настоящее время в химии широко используется более обобщающее понятие – *атомная частица.* Под атомной частицей понимают не только изолированный атом, но и производные от него: *атомный радикал, атомный* (одноатомный) *ион, атомный ион-радикал,* образующиеся вследствие ионизации или возбуждения атома и способные к самостоятельному существованию.

В соответствии с принятой классификацией к *атомам* можно отнести не все атомные системы, а только те, электронные конфигурации которых не содержат неспаренных электронов (например, атомы щелочноземельных элементов, благородных газов и др.). Все остальные изолированные атомы представляют собой, как правило, *атомные радикалы* – атомы, имеющие неспаренные электроны в основном или



возбужденном состоянии. Так, например, атомные частицы бериллия в невозбужденном состоянии имеют электронную конфигурацию $1s^2\ 2s^2$, а в возбужденном – $1s^2\ 2s^1\ 2p^1$. Это означает, что в соответствии с введенной классификацией изолированные атомные частицы бериллия в невозбужденном состоянии относятся к атомам, а в возбужденном – к радикалам, точнее к бирадикалам, так как неспаренными в этом случае являются два электрона – $2s$ и $2p$ (с. 36). Изолированные атомные частицы углерода уже в основном состоянии являются бирадикалами – $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, а в возбужденном радикалы углерода имеют четыре неспаренных электрона – $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$ (с. 36).

Атомные ионы характеризуются наличием положительного или отрицательного заряда и одновременным отсутствием у такой атомной частицы неспаренных электронов.

Наиболее характерными представителями атомных *ион-радикалов* являются ионы переходных металлов, содержащих в ионизированном состоянии также и неспаренные электроны.

Примеры атомных частиц приведены в таблице 1.

Таблица 1. **Примеры атомных и молекулярных частиц**

Частицы	Атом (молекула)	Радикал	Ион	Ион-радикал
Атомные	He, Ar, Ca, Ba	$H\cdot$, $Cl\cdot$, $Na\cdot$	Na^+, K^+, Cl^-, S^{2-}	Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}
Молекулярные	Br_2, N_2, P_4, S_8	$NO\cdot$, $NO_2\cdot$, $OH\cdot$	NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, OH^-	O_2^-, Cl_2^+, Cl_2^-

Следующим, более высоким уровнем химической организации материи после атома является *молекула*.

Молекула – нейтральная по заряду наименьшая совокупность атомов, связанных вследствие химического взаимодействия в определенном порядке (т.е. обладающая определенной структурой), не имеющая, как правило, неспаренных электронов и способная к самостоятельному существованию.

Молекулы могут состоять как из атомов одного и того же элемента – *гомоатомные*, или *гомоядерные*, так и из атомов различных элементов – *гетероатомные*, или *гетероядерные*.

Учитывая особенности электронного строения атомов (наличие или отсутствие заряда, неспаренных электронов и т.д.), целесообразно ввести более широкое понятие – *молекулярные частицы*, при классификации которых необходимо выделять: *молекулы* (отсутствуют заряд и неспаренные электроны), *молекулярные радикалы* (отсутствует заряд, имеются неспаренные электроны), *молекулярные ионы* (имеется заряд, отсутствуют неспаренные электроны), *молекулярные ион-радикалы* (имеются заряд и неспаренные электроны) (табл. 1).

Дальнейшее усложнение химической организации материи происходит при взаимодействии атомных и молекулярных частиц, ведущем к образованию более сложных совокупностей – молекулярных ассоциа-



ВЕЩЕСТВО
элементарные частицы с массой покоя
$m \neq 0$

ПРОТОНЫ
НЕЙТРОНЫ
ЭЛЕКТРОНЫ
ЯДРА

атом...
атом...
атом...
атом...
атом...
атом...
атом...
атом...
атом...
атом...
атом...
атом...

атом N
атом N
атом N
атом N
атом N
атом N
ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

...

МАТЕРИЯ

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

АТОМЫ

ПОЛЕ
элементарные частицы с массой покоя
$m = 0$

исходный (низший) уровень химической организации материи

①

тов и агрегатов. Важно отметить, что ассоциаты существуют главным образом в газообразном или жидком состояниях, а агрегаты – в твердом.

На схеме ② приведены последовательные этапы усложнения химической организации материи (естественно, что приведенная схема является одновременно и фрагментом общей структуры организации материи, т. е. продолжением схемы ①). Из схемы ② видно, что молекулярные ассоциаты образуются из гомоядерных или гетероядерных молекул, в то время как атомные ассоциаты образуются из атомных частиц, минуя второй, молекулярный уровень. Образование атомных агрегатов может происходить уже по двум независимым механизмам: либо непосредственно из атомных частиц (минуя два уровня), либо за счет взаимодействия атомных ассоциатов. Наиболее характерными примерами атомных агрегатов являются атомные и металлические кристаллические решетки ②.

Образование молекулярных агрегатов также происходит по двум механизмам: либо из молекулярных частиц, либо за счет взаимодействия молекулярных ассоциатов. Примерами молекулярных агрегатов могут служить молекулярные и ионные кристаллические решетки (с. 9). Отметим, что гомоядерные молекулы и возникающие из них ассоциаты склонны к образованию только молекулярных кристаллических решеток, а гетероядерные – как молекулярных, так и ионных ②. Важно подчеркнуть, что существование тех или иных атомных или молекулярных совокупностей полностью определяется внешними условиями, изменение которых ведет за собой и соответствующее изменение характера устойчивого образования.



Так, например, молекулы воды, существующие в виде изолированных молекулярных частиц при температурах $t \approx 400\,^\circ C$, по мере охлаждения превращаются в ассоциаты $(H_2O)_n$, значение n в которых растет тем больше, чем ниже температура. При температуре $t < 100\,^\circ C$ ассоциаты укрупняются настолько, что образуют жидкую фазу – воду. Наконец, при температурах $t < 0\,^\circ C$ начинают формироваться агрегаты, свидетельством чего является образование твердой фазы – льда, который характеризуется уже совершенно новыми свойствами, присущими конденсированному состоянию. Таким образом, по мере усложнения химической формы существования материи в ряду

$$\left\{\begin{matrix}\text{атомная}\\ \text{частица}\end{matrix}\right\} \rightarrow \left\{\begin{matrix}\text{молекулярная}\\ \text{частица}\end{matrix}\right\} \rightarrow \left\{\text{ассоциаты}\right\} \rightarrow \left\{\text{агрегаты}\right\}$$

количественные изменения переходят в качественные.

Нарастание числа атомных единиц в их совокупности, приводящее к усложнению химической формы, постепенно придает каждой более сложной совокупности все более разнообразный набор характеризующих ее физико-химических свойств. Напротив, упрощение химической формы организации материи ведет к уменьшению характеристического набора свойств. Другими словами, между всеми подуровнями химической формы движения наблюдается такая же строгая иерархия, которую мы отмечали при рассмотрении различных по своей природе форм движения материи (с. 5).

АТОМНЫЕ ЧАСТИЦЫ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

гомоядерные (N_2, P_4, S_8)

гетероядерные (HCl, H_2S, N_2O_5)

АССОЦИАТЫ

АТОМНЫЕ (C_n, Na_m, Si_p)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ [$(CH_3COOH)_2$, $(H_2O)_n$]

АГРЕГАТЫ

АТОМНЫЕ

атомные кристаллические решетки (C, Si...)

металлические кристаллические решетки (Na, Ba, Al, Fe)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ

молекулярные кристаллические решетки ($I_2, C_{12}H_{22}O_{11}$)

ионные кристаллические решетки ($NaF, CaCl_2, BaO$)



§ 4. ВЕЩЕСТВО

Итак, мы подошли к необходимости введения понятия вещества в химии. Ранее отмечалось (с. 8, ①), что в принципе под веществом принято понимать вид материи, который характеризуется массой покоя. Очевидно, в химии понятие о веществе должно быть ограничено, поскольку оно охватывает только химическую форму материи.

С этой точки зрения *вещество* – определенная совокупность атомных и молекулярных частиц, их ассоциатов и агрегатов, находящихся в любом из трех агрегатных состояний.

Отсюда *простые вещества* – это вещества, состоящие из атомов одного и того же химического элемента, а *сложные вещества* (химические соединения) образуются при химическом взаимодействии атомов разных химических элементов.

Наряду с химическими соединениями существуют *смеси*, которые, как и химические соединения, состоят из атомов разных видов. Основное отличие химического соединения от смеси того же состава заключается в том, что первые образуют молекулы, их ассоциаты или агрегаты одного вида в одном из трех агрегатных состояний в результате взаимодействия различных атомов.

Химические свойства веществ существенно изменяются от присутствующих в них примесей. Поэтому для абсолютно чистых веществ – простых тел и химических соединений – вводится понятие «*химический индивид*», состоящий только из атомов или молекул определенного вида. Очевидно, что получение абсолютно чистых веществ практически невозможно, хотя в настоящее время используют методы, снижающие содержание примесей до нескольких атомов на 10^6–10^7 атомов основного элемента.

Наличие химической азбуки – знаков (символов) химических элементов позволило ввести для всех химических индивидов *химические формулы*, отражающие их состав. При существовании химического индивида в атомной или молекулярной форме его химическая формула обозначается химическим знаком элемента с индексом, указывающим число атомов в атомной совокупности (единичный индекс не указывается), например: благородные газы – He, Ne, Ar, Kr, галогены – F_2, Cl_2, Br_2, I_2, белый фосфор – P_4. Если же химический индивид входит в состав атомного ассоциата или агрегата, ему приписывают химическую формулу с единичным индексом.

Химическая формула сложного вещества отражает, помимо его элементного состава, количественные соотношения между числом атомов различных элементов в молекуле, например: вода – H_2O, оксид фосфора (V) – P_2O_5, сахароза – $C_{12}H_{22}O_{11}$ и т. д. Для твердых веществ, представляющих собой молекулярные ассоциаты или агрегаты, в химических формулах учитывается простейшее сочетание их атомов, например NaCl.

Наличие химических формул для всех химических веществ позволяет изображать *химические реакции* посредством *химических уравнений*. В таблице 2 приведены типы химических реакций.

Основными, наиболее характерными *признаками химической реакции* являются следующие внешние изменения реакционной смеси: 1) выделение газа; 2) образование осадка; 3) изменение окраски; 4) выделение или поглощение теплоты.



Таблица 2. **Типы химических реакций**

Реакция	Общая схема	Примеры реакций, протекающих без изменения степени окисления элементов	Примеры окислительно-восстановительных реакций
Соединение	$A + B = AB$	$CaO + CO_2 = CaCO_3$ $C_2H_4 + HBr =$ $= C_2H_5Br$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ $4NH_3 + 5O_2 =$ $= 4NO + 6H_2O$
Разложение	$AB = A + B$	$CaCO_3 = CaO + CO_2$ $C_2H_5Br = C_2H_4 +$ $+ HBr$	$2H_2O = 2H_2 + O_2$ $Hg(NO_3)_2 = Hg +$ $+ 2NO_2 + O_2$
Замещение	$AB + C =$ $= AC + B$	—	$Zn + CuSO_4 = Cu +$ $+ ZnSO_4$ $Cu + 4HNO_3 =$ $= Cu(NO_3)_2 +$ $+ 2NO_2 + 2H_2O$
Обмен (обменное разложение)	$AB + CD =$ $= AD + CB$	$CaO + 2HCl =$ $= CaCl_2 + H_2O$ $BaCl_2 + H_2SO_4 =$ $= BaSO_4 + 2HCl$	

Наиболее общим признаком химической реакции является изменение количества исходного вещества (или продукта реакции) по сравнению с количествами соответствующих веществ в момент образования реакционной смеси.

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ В ХИМИИ И ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Период с 1200 по 1700 г. в истории химии принято называть алхимическим. Движущей силой алхимии в течение 5 веков являлся бесплодный поиск некоего философского камня, превращающего благородные металлы в золото. Однако, несмотря на всю абсурдность основной идеи, алхимия накопила богатейший арсенал определенных знаний и практических приемов, позволяющих осуществлять многообразные химические превращения. В начале XVIII в. накопленные знания приобретают практическую важность, что связано с началом интенсивного развития металлургии и с необходимостью объяснить сопутствующие процессы горения, окисления и восстановления. Перенесение интересов в актуальную практическую сферу человеческой деятельности позволило ставить и решать задачи, приведшие к открытию основных законов химии, и способствовало становлению химии как науки.



§ 5. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

Исключительное значение для развития химии имело атомно-молекулярное учение, колыбелью которого является Древняя Греция. Атомистика древнегреческих материалистов отделена от нас 25-вековым периодом, однако логика греков поражает настолько, что философское учение о дискретном строении материи, развитое ими, невольно сливается в сознании с нашими сегодняшними представлениями.

Как же зародилась атомистика?

Основным научным методом древнегреческих философов являлись дискуссия, спор. Для поиска «первопричин» в спорах обсуждались многие логические задачи, одной из которых являлась задача о камне: что произойдет, если начать его дробить? Большинство философов считало, что этот процесс можно продолжать бесконечно. И только Левкипп (500–440 до н. э.) и его школа утверждали, что этот процесс не бесконечен: при дроблении в конце концов получится такая частица, дальнейшее деление которой будет просто невозможно. Основываясь на этой концепции, Левкипп утверждал: материальный мир дискретен, он состоит из мельчайших частиц и пустоты.

Ученик Левкиппа Демокрит (460–370 до н. э.) назвал эти мельчайшие частицы «неделимые», что по-гречески значит «атомы». Это название мы используем и сегодня. Демокрит, развивая новое учение – «атомистику», приписал атомам такие «современные» свойства, как размер и форму, способность к движению.

Последователь Демокрита Эпикур (342–270 до н. э.) придал древнегреческой атомистике завершенность, предположив, что у атомов существует внутренний источник движения и они сами способны взаимодействовать друг с другом.

Все положения древнегреческой атомистики выглядят удивительно современно, и нам они, естественно, понятны. Ведь любой из нас, ссылаясь на опыт науки, может описать множество интересных экспериментов, подтверждающих справедливость любой из выдвинутых концепций. Но совершенно непонятны они были 20–25 веков назад, поскольку никаких экспериментальных доказательств, подтверждающих справедливость своих идей, древнегреческие атомисты представить не могли.

Итак, хотя атомистика древних греков и выглядит удивительно современно, ни одно из ее положений в то время не было доказано. Следовательно, атомистика, развитая Левкиппом, Демокритом и Эпикуром, была и остается просто догадкой, смелым предположением, философской концепцией, не подкрепленной практикой. Это привело к тому, что одна из гениальных догадок человеческого разума постепенно была предана забвению.

Были и другие причины, из-за которых учение атомистов было надолго забыто. К сожалению, атомисты не оставили после себя систематических трудов, а отдельные записи споров и дискуссий, которые были сделаны, лишь с трудом позволяли составить правильное представление об учении в целом. Главное же заключается в том, что многие концепции атомистики были еретичны и официальная церковь не могла их поддерживать.



Об учении атомистов не вспоминали почти 20 веков. И лишь в XVII в. идеи древнегреческих атомистов были возрождены благодаря работам французского философа Пьера Гассенди (1592–1655 гг.). Почти 20 лет он потратил, чтобы восстановить и собрать воедино забытые концепции древнегреческих философов, которые он подробно изложил в своих трудах «О жизни, нравах и учении Эпикура» и «Свод философии Эпикура». Эти две книги, в которых воззрения древнегреческих материалистов впервые были изложены систематически, стали «учебником» для европейских ученых и философов. До этого единственным источником, дававшим информацию о воззрениях Демокрита и Эпикура, была поэма римского поэта Лукреция «О природе вещей».

История науки знает немало удивительных совпадений. Вот одно из них: возрождение древнегреческой атомистики совпадает по времени с установлением Р. Бойлем (1627–1691 гг.) фундаментальной закономерности, описывающей изменения объема газа от его давления. Качественное объяснение фактов, наблюдаемых Р. Бойлем, может дать только атомистика: если газ имеет дискретное строение, т. е. состоит из атомов и пустоты, то легкость его сжатия обусловлена сближением атомов в результате уменьшения свободного пространства между ними.

Первая робкая попытка применения атомистики для объяснения количественно наблюдаемых явлений природы позволяет сделать два очень важных вывода:

1. Превратившись из философской гипотезы в научную концепцию, атомистика может стать мощным инструментом, позволяющим давать единственно правильную трактовку самым разнообразным явлениям природы.

2. Для скорейшего превращения атомистики из философской гипотезы в научную концепцию доказательство существования атомов необходимо прежде всего искать при изучении газов, а не жидких и твердых веществ, которыми до этого занимались химики.

Однако пройдет еще около 100 лет, прежде чем химики вплотную займутся исследованием газов. Тогда-то и последует каскад открытий простых веществ: водород, кислород, азот, хлор. А несколько позже газы помогут установить те законы, которые принято называть основными законами химии. Они и позволят сформулировать основные положения атомно-молекулярного учения.

§ 6. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Закон сохранения массы. Исключительное значение для химии имело установление закона сохранения массы, являющегося следствием всеобщего естественного закона сохранения материи и движения, сформулированного М. В. Ломоносовым (1711–1765 гг.) как всеобщий естественный закон в 1748 г. в письме к Д. Эйлеру: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что, сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий закон простирается и в самые правила движения; ибо тело, движущее своей силой другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает» (Ломоносов М. В. Труды по физике и химии.– М., 1951.– Т. II.– С. 183).



Это положение, высказанное в виде философской концепции, М. В. Ломоносов подтвердил экспериментально в 1756 г., повторив опыты Р. Бойля по прокаливанию металлов в запаянных стеклянных сосудах (ретортах). Русский ученый установил, что если сосуд, содержащий металл, взвесить до и после прокаливания, не вскрывая его, то масса остается без изменений. При нагревании же металла во вскрытой реторте масса увеличивается за счет его соединения с воздухом, проникающим в сосуд.

Аналогичные выводы на основе экспериментов по прокаливанию металлов сделал в 1777 г. и А. Лавуазье (1743–1794 гг.), который (после открытия в 1774 г. Д. Пристли кислорода) уже знал качественный и количественный состав воздуха.

Все эти наблюдения позволили окончательно сформулировать закон сохранения массы:

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Закон постоянства состава. Следующим шагом в развитии химии явилось установление положения о постоянстве состава вещества:

Каждое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав (Ж. Пруст, 1801 г.). Например, оксид углерода (IV) можно получить по любой из указанных ниже реакций:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$
$$CaCO_3 = CO_2 + CaO$$

В химически чистом образце этого оксида всегда содержится 27,29% C и 72,71% O. Отклонение от указанного состава свидетельствует о присутствии примесей. Утверждение, обратное закону о постоянстве состава веществ: каждому определенному составу отвечает только одно химическое соединение, неверно. Действительно, диметиловый эфир и этиловый спирт имеют одинаковый химический состав – C_2H_6O, но отличаются друг от друга структурой молекул, т. е. порядком соединения в них атомов (изомеры).

Закон эквивалентов. Химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количествах, соответствующих их эквивалентам (В. Рихтер, 1792–1794 гг.). Понятие эквивалента введено в химию для сопоставления соединительной способности различных элементов. *Эквивалентом химического элемента* называют такую его массу, которая соединяется с 1,008 ч. м. (части массы) водорода или 8 ч. м. кислорода или замещает эти массы в соединениях.

Отметим, что один и тот же элемент может иметь не один, а несколько эквивалентов. Так, эквивалент углерода в оксиде углерода (IV) равен трем, а в оксиде углерода (II) – шести.

Понятие эквивалента можно распространить и на сложные соединения типа кислот, солей и оснований.

Эквивалентом сложного соединения называют массу этого соединения, содержащую эквивалент водорода (кислоты) или эквивалент металлической составной части (основания, соли).

В общем виде закон эквивалентов можно сформулировать следующим образом:



Во всех химических реакциях взаимодействие различных веществ друг с другом происходит в соответствии с их эквивалентами, независимо от того, являются ли эти вещества простыми или сложными.

Закон кратных отношений. Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа (Д. Дальтон, 1803 г.).

Д. Дальтон (1776–1844 гг.) в дальнейшем, используя открытый им закон кратных отношений, закон эквивалентов и закон постоянства состава, создал новую версию атомистической теории, основанную на количественных соотношениях, возникающих при взаимодействии между химическими элементами.

Нетрудно убедиться, что закон кратных отношений представляет собой дальнейшее развитие закона эквивалентов, основанное на последовательном анализе рядов химических соединений, образующихся при взаимодействии друг с другом двух любых химических элементов. В простейшем случае указанный ряд может состоять из двух соединений. Например, при взаимодействии углерода и кислорода образуются два соединения: оксид углерода (II) и оксид углерода (IV).

Доказательство постоянства состава для самых разнообразных химических соединений уже являлось само по себе свидетельством в пользу дискретности строения материи. Применение же закона постоянства состава для анализа любого из указанных рядов показывает, что существование двух (или нескольких) соединений, образующихся при взаимодействии любой пары химических элементов, возможно лишь в том случае, когда состав соединений будет отличаться один от другого на целые атомы. Естественно, что эти различия в составе химических соединений ряда, впрочем, как и сами основные законы химии, справедливы лишь при условии, что материя действительно состоит из мельчайших неделимых частиц.

Выдвигая новую версию атомистической теории, опирающуюся на основные химические законы, и отдавая дань уважения древнегреческим философам-атомистам, Д. Дальтон сохранил предложенное ими название для мельчайших неделимых частиц материи – атом.

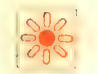
И наконец, использование закона постоянства состава и закона кратных отношений позволило Д. Дальтону установить значения относительных атомных масс элементов, принимая за единичную – массу атома водорода.

Так, атом Дальтона, обладающий конкретным материальным свойством – атомной массой, из отвлеченной модели превратился в конкретное химическое понятие. С введением в химию понятия «атомная масса» наука переходит на более высокую ступень своего развития.

Вместе с тем атомистика Дальтона еще не свободна от недостатков: в ней нет места молекулам, а существуют только «сложные атомы».

Закон объемных отношений и закон Авогадро. Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объему получающихся газообразных продуктов как простые целые числа (Ж. Гей-Люссак, 1805 г.). Этот закон находится в серьезном противоречии с выводами атомистики Дальтона.

Для объяснения наблюдавшихся Ж. Гей-Люссаком закономерностей соединения газов оказалось необходимым предположить следующее:



1) любые газы (в том числе и простые) состоят не из атомов, а из молекул;

2) в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

Последнее утверждение, высказанное итальянским ученым А. Авогадро в 1811 г., вошло в химию под именем закона Авогадро.

Следствием из закона Авогадро является утверждение: объемы, занимаемые 1 моль газа, должны быть одинаковыми для всех газов. Этот объем, называемый молярным объемом газа, равен 22,414 л (в химии обычно используют приблизительную величину 22,4 л) при нормальных условиях: $T = 273$ К (0°С) и $P = 1$ атм.

Однако в начале XIX в. эти воззрения не получили должного признания: даже крупные химики того времени Д. Дальтон и Й. Берцелиус отрицали возможность существования молекул, состоящих из нескольких одинаковых атомов. Прошло еще полвека, прежде чем на I Международном съезде химиков, состоявшемся в Карлсруэ (Германия) в сентябре 1860 г., были окончательно приняты основные химические представления (понятия об атомах и молекулах), зародившиеся в виде философского учения в Древней Греции (Левкипп, Демокрит, Эпикур), впервые развитые в виде научной концепции Д. Дальтоном, подтвержденные опытами Ж. Пруста, Ж. Гей-Люссака и окончательно сформулированные в трудах А. Авогадро и его ученика С. Канниццаро.

Таким образом, основные положения *атомно-молекулярного учения* можно сформулировать следующим образом:

1. Все вещества состоят из атомов.

2. Атомы каждого вида (элемента) одинаковы между собой, но отличаются от атомов любого другого вида (элемента).

3. При взаимодействии атомов образуются молекулы: гомоядерные (при взаимодействии атомов одного элемента) или гетероядерные (при взаимодействии атомов разных элементов).

4. При физических явлениях молекулы сохраняются, при химических – разрушаются; при химических реакциях атомы в отличие от молекул сохраняются.

5. Химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же самых атомов, из которых состоят первоначальные вещества.

Рассмотрим некоторые основные величины, применяемые в химии.

Выше указывалось, что установление закона сохранения массы и закона постоянства состава позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Значения масс атомов, выраженные в обычно используемых единицах массы (*абсолютная атомная масса* m_A), очень малы, поэтому применять их в повседневной практике крайне неудобно. Например, масса атома углерода равна:

$$m_A(\text{C}) = 2{,}0 \cdot 10^{-23}\ \text{г} = 2{,}0 \cdot 10^{-26}\ \text{кг}$$

В связи с этим была введена особая единица – *атомная единица массы (а. е. м.)*:

$$1\ \text{а. е. м.} = \frac{1}{12}\, m_A(\text{C}) = 1{,}667 \cdot 10^{-24}\ \text{г} = 1{,}667 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}$$

Тогда значение атомной массы любого элемента может быть выражено в а. е. м.



Одновременно в химии пользуются относительными атомными массами. *Относительной атомной массой* элемента называют отношение массы атома к $^1/_{12}$ массе атома изотопа углерода ^{12}C. Обозначают относительную атомную массу элемента символом A_r, где r – начальная буква слова relative – относительный. Важно, что в отличие от величины m_A, величина A_r безразмерна. Связь между величинами m_A и A_r показана соотношением

$$m_A = A_r \cdot 1 \text{ а. е. м.}$$

Относительной молекулярной массой M_r вещества называют отношение массы молекулы вещества к $^1/_{12}$ массы атома изотопа углерода ^{12}C.

Значение *абсолютной молекулярной массы* m_M определяется соотношением

$$m_M = M_r \cdot 1 \text{ а. е. м.}$$

Кроме рассмотренных величин (m_A, A_r, m_M и M_r), в химии применяют особую величину – *количество вещества* ν, которое определяется числом структурных частиц (атомов, молекул или других частиц) этого вещества и выражается в молях (моль).

Моль равен количеству вещества, содержащего столько же структурных частиц данного вещества, сколько атомов содержится в углероде, состоящем только из изотопов ^{12}C, массой 12 г.

Для удобства расчетов, проводимых на основании химических реакций и учитывающих количества исходных реагентов и продуктов взаимодействия в молях, вводится молярная масса вещества.

Молярная масса M вещества представляет собой отношение его массы к количеству вещества:

$$M = \frac{m}{\nu},$$

где m – масса в граммах, ν – количество вещества в молях, M – молярная масса в г/моль – постоянная величина для каждого данного вещества.

Значение молярной массы численно совпадает с относительной молекулярной массой вещества или относительной атомной массой элемента.

Определение, данное молю, опирается на число структурных частиц, содержащихся в 12 г углерода. Было установлено, что указанная масса углерода содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов этого элемента. Следовательно, любой химический индивид количеством 1 моль содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ структурных частиц (атомов или молекул).

Число $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ носит название постоянной Авогадро и выведено с использованием закона Авогадро.

Из закона Авогадро следует, что два газа одинаковых объемов при одинаковых условиях, хотя и содержат одинаковое число молекул, имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше массы другого, во сколько раз относительная молекулярная масса первого больше, чем относительная молекулярная масса второго, т. е. плотности газов относятся как их относительные молекулярные массы:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{(M_r)_1}{(M_r)_2} = D_i,$$



где ρ – плотность газа (г/л), M_r – относительная молекулярная масса, D_i – *относительная плотность одного газа по другому*, i – индекс, указывающий формулу газа, по отношению к которому проведено определение. Например, D_{H_2} – относительная плотность газа по водороду, $D_{возд}$ – относительная плотность газа по воздуху (в этом случае говорят о средней относительной молекулярной массе смеси газов - воздуха; она равна 29).

С помощью значения относительной плотности газа D_i была определена относительная молекулярная масса и уточнен состав молекул многих веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Независимая оценка значения молярной массы M может быть проведена на основании обобщенного *уравнения Клапейрона–Менделеева:*

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

где p – давление газа в замкнутой системе, V – объем системы, m – масса газа, T – абсолютная температура, R – молярная газовая постоянная.

Значение постоянной R может быть вычислено подстановкой величин, характеризующих один моль газа при н. у., в уравнение Клапейрона–Менделеева.

$$R = \frac{pV}{\nu T} = \frac{1\ \text{атм.} \cdot 22{,}414\ \text{л}}{1\ \text{моль} \cdot 273\ \text{К}} = 0{,}08205\ \frac{\text{атм.} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

При решении тех или иных задач (в зависимости от размерности величин, которыми учащимся приходится оперировать) удобно также использовать следующие значения величины R:

$$R = 62{,}36\ \frac{\text{мм. рт. ст.} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8{,}314 \cdot 10^3\ \frac{\text{Па} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}} =$$
$$= 8{,}314\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1{,}985\ \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 7. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

К середине XIX в. – периода завершения второго химико-аналитического этапа развития химии – было открыто уже более 60 элементов, у большинства которых были изучены физические и химические свойства (некоторые из элементов к этому времени не были выделены еще в чистом виде).

Открытие новых элементов и изучение свойств элементов и их соединений, с одной стороны, позволили накопить большой фактический



материал, а с другой – выявили необходимость его систематизации. Первыми попытками систематизации элементов следует, по-видимому, считать установление их общих групповых свойств. Так, наиболее резко выраженный оснóвный характер был обнаружен у соединений элементов, названных щелочными металлами, а способность к проявлению кислотных свойств – у соединений галогенов. Кроме того, для многих элементов были получены количественные характеристики, определяющие их свойства. Среди них наибольший интерес представляли относительная атомная масса элементов и их валентность, т. е. способность к образованию различных форм соединений.

Ни одна из попыток классифицировать химические элементы не выявила основной закономерности в их расположении и, следовательно, не могла привести к созданию естественной системы, охватывающей все химические элементы и отражающей природу их сходства и различия. Решение этой задачи оказалось доступно лишь нашему соотечественнику Д. И. Менделееву.

Д. И. Менделеев исходил из убеждения, что в основу классификации должна быть положена фундаментальная количественная характеристика элементов – атомная масса, от которой «должны находиться в зависимости все остальные свойства». Но найти эту зависимость было крайне трудно по двум причинам: 1) далеко не все химические элементы были известны к началу работы Д. И. Менделеева; 2) атомные массы некоторых элементов были установлены неточно, и их формальное сопоставление приводило к недоразумениям.

В отличие от всех своих предшественников русский ученый сопоставил между собой несходные элементы, расположив все известные элементы в порядке возрастания атомных масс. Ниже приведены первые 14 элементов этой последовательности:

Li—Be—B—C—N—O—F—Na—Mg—Al—Si—P—S—Cl—...

При переходе от лития Li к фтору F происходит закономерное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических с одновременным увеличением валентности. Переход от фтора F к следующему по значению атомной массы элементу натрию Na сопровождается скачкообразным изменением свойств и валентности, причем натрий во многом повторяет свойства лития, будучи типичным одновалентным металлом, хотя и более активным. Следующий за натрием магний Mg во многом сходен с бериллием Be (оба двухвалентны, проявляют металлические свойства, но химическая активность обоих выражена слабее, чем у пары Li—Na). Алюминий Al, следующий за магнием, напоминает бор B (валентность равна 3). Как близкие родственники похожи друг на друга кремний Si и углерод C, фосфор P и азот N, сера S и кислород O, хлор Cl и фтор F. При переходе к следующему за хлором в последовательности увеличения атомной массы элементу калию K опять происходит скачок в изменении валентности и химических свойств. Калий, подобно литию и натрию, открывает ряд элементов (третий по счету), представители которого показывают глубокую аналогию с элементами первых двух рядов.

Итак, в естественном ряду элементов (т. е. элементов, расположенных в порядке возрастания атомной массы) их химические свойства изменяются не монотонно, а периодически. Закономерное изменение

свойств элементов в пределах одного отрезка естественного ряда (Li—F) повторяются и у других (Na—Cl, K—Br). Иначе говоря, сходные в химическом отношении элементы встречаются в естественном ряду через правильные интервалы и, следовательно, повторяются периодически. Эта замечательная закономерность, обнаруженная Д. И. Менделеевым и названная им *законом периодичности*, была сформулирована следующим образом:

Свойства простых тел, а также форма и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов (Менделеев Д. И. Периодический закон.– М., 1958.– С. 4).

Открытый закон периодичности Д. И. Менделеев использовал для создания периодической системы элементов. «Днем рождения» системы Д. И. Менделеева обычно считают 18 февраля 1869 г., когда был составлен первый вариант таблицы. В этой таблице 63 известных Д. И. Менделееву элемента были расположены в порядке возрастания атомных масс. Это расположение отражало также периодичность изменения свойств элементов. В таблице были оставлены пустые места для четырех еще не открытых элементов с атомными массами 45, 68, 70 и 180. Существование их было предсказано Д. И. Менделеевым.

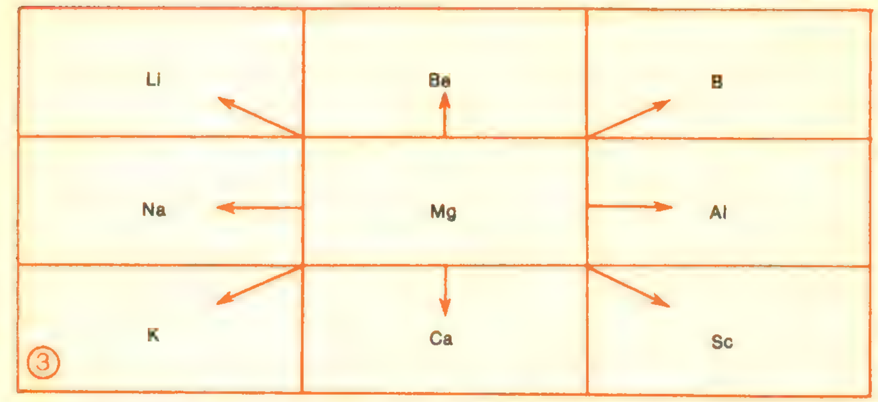
Закон периодичности и периодическая система элементов сыграли важную конструктивную роль при проверке и уточнении свойств многих элементов. Однако настоящий триумф периодической системы Д. И. Менделеева был связан с открытием предсказанных им элементов. В 1875 г. французский химик П. Лекок де Буабодран, исследуя цинковые руды методами спектрального анализа, обнаружил следы неизвестного элемента. Открытие этого элемента, названного галлием, быть может, прошло бы незаметным, если бы некоторое время спустя автор не получил письмо от русского ученого, в котором утверждалось, что плотность нового элемента должна быть равна не 4,7 г/см^3, как сообщал П. Лекок де Буабодран, а 5,9–6,0 г/см^3. Повторные измерения плотности очищенного от примеси галлия дали значение 5,904 г/см^3.

Предсказывая свойства неизвестных элементов, Д. И. Менделеев использовал вытекавшее из периодического закона правило звездности, в соответствии с которым свойства любого химического элемента (например, Mg) находятся в закономерной связи со свойствами соседних элементов, расположенных по горизонтали (Na, Al), вертикали (Be, Ca) и диагоналям (Li, Sc и K, B) ③.

Спустя несколько лет, в 1879 г., шведский ученый Л. Нильсон открыл предсказанный Д. И. Менделеевым экабор, назвав его скандием. Наконец, в 1886 г. немецкий химик К. Винклер открыл новый элемент – германий, свойства которого полностью совпали со свойствами, указанными Д. И. Менделеевым для экасилиция. После этого периодический закон получил всемирное признание, а периодическая система стала неотъемлемой частью любого учебника по химии.

В настоящее время существует несколько вариантов графического построения периодической системы. Рассмотрим один из них – короткопериодный (см. первый форзац). Эта таблица состоит из 10 горизонтальных рядов и 8 вертикальных столбцов, называемых *группами*. В первом горизонтальном ряду только два элемента – водород H и гелий He. Второй и третий ряды образуют *периоды* по 8 элементов, причем каждый из периодов начинается щелочным металлом и кончается





инертным элементом. Четвертый ряд также начинается щелочным металлом (калий), но в отличие от предыдущих рядов он не заканчивается инертным элементом. В пятом ряду продолжается последовательное изменение свойств, начавшееся в четвертом ряду, так что эти два ряда образуют один так называемый *большой период из 18 элементов*. Как и предыдущие два, этот период начинается щелочным металлом K и кончается инертным элементом криптоном Kr. Один большой период составляют и последующие два ряда – шестой и седьмой (от рубидия Rb до ксенона Xe).

В восьмом ряду дополнительное осложнение связано с тем, что после лантана La идут 14 элементов, чрезвычайно сходные с ним по свойствам, названные *лантаноидами*. В приведенной таблице они размещены в виде отдельного ряда. Таким образом, восьмой и девятый ряды образуют *большой период, содержащий 32 элемента* (от цезия Cs до радона Rn). Наконец, десятый ряд элементов составляет незавершенный 7-й период. Он содержит лишь 21 элемент, из которых 14, очень сходные по свойствам с актинием Ac, выделены в самостоятельный ряд *актиноидов*. Как мы теперь знаем, такая структура таблицы является отражением фундаментальных свойств химических элементов, связанных с особенностями строения их атомов.

В вертикальных столбцах таблицы – *группах* располагаются элементы, обладающие одинаковой валентностью в высших солеобразующих оксидах (она указана римской цифрой). Каждая группа разделена на две *подгруппы*, одна из которых (*главная*) включает элементы малых периодов и четных рядов больших периодов, а другая (*побочная*) образована элементами нечетных рядов больших периодов. Различия между главными и побочными подгруппами ярко проявляются в крайних группах таблицы. Так, главная подгруппа I группы включает очень активные щелочные металлы, энергично разлагающие воду, тогда как побочная подгруппа состоит из меди Cu, серебра Ag и золота Au, малоактивных в химическом отношении. В VII группе главную подгруппу составляют активные неметаллы: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At, тогда как у элементов побочной подгруппы – марганца Mn, технеция Tc и рения Re – преобладают металлические свойства. VIII группа элементов, занимающая особое положение, состоит из основной подгруппы



благородных газов и побочной подгруппы, включающей девять элементов, разделенных на три триады очень сходных друг с другом элементов.

У элементов главных подгрупп при увеличении атомной массы наблюдается усиление металлических свойств и ослабление неметаллических.

Согласно формулировке закона Д. И. Менделеева периодичность изменения свойств касается не только химических элементов, но и образуемых ими простых и сложных веществ. Периодичность изменения обнаружена для молярных объемов, температур плавления и кипения, для магнитных и электрических свойств, для теплот образования, теплоемкости и многих других физико-химических свойств, характеризующих простые и сложные вещества.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело огромное значение не только для химии, но и для всего естествознания в целом. Открытие Д. И. Менделеева обогатило человеческое знание одной из фундаментальных закономерностей природы. Оценивая значение открытия Д. И. Менделеева, Ф. Энгельс писал: «Менделеев, применив... закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Леверье, вычислившего орбиту еще не известной планеты – Нептуна».

§ 8. СТРОЕНИЕ АТОМА

Периодический закон и периодическая система элементов оказали огромное влияние на развитие науки и техники: они послужили теоретическим фундаментом направленного поиска и открытия за истекшее столетие 46 новых элементов из 107 известных в настоящее время. Кроме того, закон Д. И. Менделеева послужил толчком к исследованиям строения атома, которые изменили наши представления о законах микромира и привели к практическому воплощению идеи использования ядерной энергии.

Однако к моменту открытия периодического закона только лишь стали утверждаться представления о молекулах и атомах. Причем атом считался не только наименьшей, но и элементарной (т. е. неделимой) частицей. Прямым доказательством сложности строения атома было открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, названное радиоактивностью. В 1896 г. французский физик А. Беккерель обнаружил, что материалы, содержащие уран, засвечивают в темноте фотопластинку, ионизируют газы, вызывают свечение флюоресцирующих веществ. В дальнейшем выяснилось, что этой способностью обладает не только уран. Титанические усилия, связанные с переработкой огромных масс урановой смоляной руды, позволили П. Кюри и М. Склодовской открыть два новых радиоактивных элемента: полоний и радий. Последовавшее за этим установление природы α-, β- и γ-лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899–1903 гг.), обнаружение ядер атомов диаметром 10^{-6} нм, занимающих незначительную долю объема атома (диаметр 10^{-1} нм) (Э. Резерфорд, 1909–1911 гг.), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909–1914 гг.) и доказательство дискретности его энергии в атоме (Дж. Франк, Г. Герц, 1912 г.), установление заряда ядра, равного



номеру элемента (Г. Мозли, 1913 г.), и, наконец, открытие протона (Э. Резерфорд, 1920 г.) и нейтрона (Дж. Чедвик, 1932 г.) позволили предложить следующую *модель строения атома:*

1. В центре атома находится положительно заряженное *ядро*, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома (радиус атома водорода 0,046 нм, радиус протона – ядра атома водорода $6,5 \cdot 10^{-7}$ нм).

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна 1/1836 а. е. м.).

3. Ядра атомов состоят из *протонов* и *нейтронов* (общее название – *нуклоны*). Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов соответствует его массовому числу.

4. Вокруг ядра по *замкнутым орбитам* вращаются *электроны*. Их число равно положительному заряду ядра (см. табл. 3).

Различные виды атомов имеют общее название – *нуклиды*. Нуклиды достаточно характеризовать любыми двумя числами из трех фундаментальных параметров: A – массовое число, Z – заряд ядра, равный числу протонов, и N – число нейтронов в ядре, тогда как третье определяется соотношениями:

$$Z = A - N, \; N = A - Z, \; A = Z + N$$

Таблица 3. **Свойства элементарных частиц, образующих атомы**

Частица	Заряд		Масса	
	Кл	условн. ед.	г	а. е. м.
Электрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$+1$	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

Нуклиды с одинаковым Z, но различными A и N называют *изотопами*, нуклиды с одинаковым A и различными Z и N – *изобарами*, а нуклиды с одинаковыми N и различными Z и A – *изотонами* (табл. 4).

Таблица 4. **Примеры изотопов, изобаров и изотонов среди природных нуклидов**

Изотопы				Изобары				Изотоны			
Нуклиды	Z	A	N	Нуклиды	Z	A	N	Нуклиды	Z	A	N
$^{20}_{10}Ne$	10	20	10	$^{40}_{18}Ar$	18	40	22	$^{14}_{6}C$	6	14	8
$^{21}_{10}Ne$	10	21	11	$^{40}_{19}K$	19	40	21	$^{15}_{7}N$	7	15	8
$^{22}_{10}Ne$	10	22	12	$^{40}_{20}Ca$	20	40	20	$^{16}_{8}O$	8	16	8
$^{234}_{92}U$	92	234	142	$^{234}_{90}Th$	90	234	144	$^{228}_{88}Ra$	88	228	140
$^{235}_{92}U$	92	235	143	$^{234}_{91}Pa$	91	234	143	$^{230}_{90}Th$	90	230	140
$^{238}_{92}U$	92	238	146	$^{234}_{92}U$	92	234	142	$^{231}_{91}Pa$	91	231	140



Атомные массы элементов в периодической таблице, например, являются средним значением из массовых чисел природных смесей изотопов. Поэтому они не могут, как предлагал Д. И. Менделеев, служить главной характеристикой атома, а следовательно, и элемента. Такой характеристикой, как мы теперь знаем, является заряд ядра. Он определяет число электронов в нейтральном атоме, которые распределяются вполне определенным образом вокруг ядра. Характер же распределения электронов определяет химические свойства атомов. Указанные соображения, послужившие основой для строгого определения химического элемента (с. 6), позволили уточнить формулировку периодического закона:

Химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра ①.

Свойства элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в *периодической зависимости от заряда ядра атома элемента.*

Ввиду отсутствия представлений о точном характере сил, действующих в атомном ядре, для предсказания его свойств используют две модели ядра – капельную и оболочечную. Капельная модель ядра, описывающая взаимодействие нуклонов в ядре по аналогии со взаимодействием молекул в капле жидкости, наилучшим образом предсказывает поведение возбужденных ядер. Оболочечная модель ядра рассматривает поведение ядер, находящихся в основном (невозбужденном) состоянии. В оболочечной модели предполагается, что существуют две системы нуклонных энергетических уровней: одна для нейтронов, другая для протонов, каждая из которых заполняется нуклонами независимо друг от друга. Ядра, имеющие только полностью заполненные нуклонные оболочки, должны обладать повышенной устойчивостью (так же как и атомы, имеющие только полностью заполненные электронные оболочки, с. 26). Такими наиболее устойчивыми по сравнению с соседними ядрами являются ядра со значениями N и Z, равными 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 и 152. Эти числа называются *магическими*. Распространенность таких ядер в природе наиболее велика. Другим примером повышенной стабильности ядер, характеризующихся магическими числами, являются значительно большие периоды полураспада радиоактивных ядер с $N = 126$ по сравнению с $N = 128$.

Дважды магическими называют ядра, у которых значения N и Z одновременно принадлежат к магическим. Дважды магические ядра ($^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{40}_{20}Ca$, $^{208}_{82}Pb$) обладают особой устойчивостью; они являются наиболее распространенными в природе изотопами этих элементов.

Согласно оболочечной модели, ядра, характеризующиеся четными N и Z,– наиболее стабильны. Меньшей стабильности следует ожидать у ядер с одним четным значением (N или Z) и, наконец, минимальной устойчивости у ядер, характеризующихся нечетными N и Z.

273 стабильных изотопа, встречающиеся в природе, распределяются в соответствии с этим правилом следующим образом:

Z	N	Число изотопов
четное	четное	166
четное	нечетное	47
нечетное	четное	55
нечетное	нечетное	5

Открытое А. Беккерелем явление радиоактивности было первым примером *ядерных реакций* – превращений ядер одного элемента в ядра другого элемента. Сейчас известно очень много ядерных реакций; все они относятся к физическим явлениям и поэтому рассматриваются в курсе физики.

Перейдем к рассмотрению закономерностей поведения электронов в атоме. Согласно современным представлениям, периодичность изменения свойств элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра (атомного номера элемента), обусловлена периодичностью изменения в строении электронной оболочки атомов. Поэтому изучение строения этих оболочек – одна из важнейших задач химии. В модели, предложенной Э. Резерфордом, электроны рассматривались как частицы, движущиеся по плоским орбитам вокруг ядра. В дальнейшем было доказано, что такая картина не отвечает действительности. Оказалось, что движение электронов, как и других элементарных частиц, не может быть отражено законами классической механики. Самой характерной особенностью электронов является двойственность их поведения, заключающаяся в способности проявлять одновременно как свойства частиц, так и свойства волн: подобно частице, электроны обладают определенной массой и зарядом; движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например характеризуется способностью к дифракции. В отличие от обычных тел для электрона нельзя одновременно определить его координаты в атоме и скорость. Электрон может находиться в любой части околоядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова. Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называют *орбиталью*.

В современной модели атома состояние в нем электрона определяется четырьмя энергетическими параметрами – *квантовыми числами*.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и степень его удаления от ядра; оно принимает любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n = 1, 2, 3, ..., \infty$). Исторически энергетическим уровням атомов были приписаны обозначения K, L, M, N, O, P. Эти обозначения используются и в настоящее время параллельно с указанием значений главного квантового числа n. Так, K-оболочкой называют энергетический уровень, для которого $n = 1$, L-оболочкой – энергетический уровень с $n = 2$ и т. д.

Побочное (орбитальное или азимутальное) квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, ..., n - 1$). Каждому значению l соответствует орбиталь особой формы. При $l = 0$ атомная орбиталь независимо от значения главного квантового числа имеет сферическую форму (s-орбиталь). Значению $l = 1$ соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели (p-орбиталь). Еще более сложную форму имеют орбитали, отвечающие высоким значениям l, равным 2, 3 и 4 (d-, f-, g-орбитали).

Магнитное квантовое число m определяет положение атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом, изменяясь от $+l$ до $-l$, включая 0. Следовательно, каждому значению l соответствует $2l + 1$ значений магнитного квантового числа.



Спиновое квантовое число s может принимать лишь два возможных значения: $+ {}^1/_2$ и $- {}^1/_2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.

Схема распределения электронов по квантовым уровням представлена в таблице 5.

Таблица 5. **Распределение электронов по квантовым уровням**

Оболочка	Энергетический уровень, n	Энергетический подуровень, l	Орбиталь, m	Суммарное число орбиталей, n^2	Предельное число электронов на энергетических подуровнях	Предельное число электронов на энергетических уровнях, $2n^2$
K	1	$0s$	0	1	2	2
L	2	$0s$ $1p$	0 $+1, 0, -1$	1 3 } 4	2 6	8
M	3	$0s$ $1p$ $2d$	0 $+1, 0, -1$ $+2, +1, 0, -1, -2$	1 3 } 9 5	2 6 10	18
N	4	$0s$ $1p$ $2d$ $3f$	0 $+1, 0, -1$ $+2, +1, 0, -1, -2$ $+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	1 3 } 16 5 7	2 6 10 14	32

Подобно любой системе, атомы стремятся к минимуму энергии. Это достигается при определенном состоянии электронов, т. е. при определенном распределении электронов по орбиталям, которое можно оценить на основе следующих закономерностей:

1. *Принцип Паули:* в атоме не может быть электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

2. *Правило Хунда:* электроны располагаются на одинаковых орбиталях таким образом, чтобы суммарный спин был максимален.

3. *Правило Клечковского:* порядок заполнения энергетических состояний определяется стремлением атома к минимальному значению суммы главного и побочного квантовых чисел, причем в пределах фиксированного значения $n + l$ в первую очередь заполняются состояния, отвечающие минимальным значениям n.

Пример. Рассмотрим применение правила Клечковского для определения распределения электронов по орбиталям для атомов калия ($Z = 19$) и скандия ($Z = 21$).

1) Предшествующий калию элемент аргон ($Z = 18$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

При распределении электронов по орбиталям в атоме K в соответствии с правилом Клечковского предпочтение отдается орбитали $4s$

(сумма квантовых чисел $n + l$ равна $4 + 0 = 4$) по сравнению с орбиталью $3d$ (сумма квантовых чисел $n + l$ равна $3 + 2 = 5$), как орбитали, имеющей минимальное значение $n + l$.

Следовательно, для атома K: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$.

2) Предшествующий скандию элемент кальций ($Z = 20$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$.

Из орбиталей $3d$ ($n + l$ равно $3 + 2 = 5$) и $4p$ ($n + l$ равно $4 + 1 = 5$) при распределении электронов в атоме Sc по орбиталям предпочтение следует отдать орбитали $3d$, как орбитали, имеющей минимальное значение $n = 3$ при одинаковых суммах квантовых чисел $n + l$, равных 5.

Атом скандия характеризуется следующим распределением электронов по орбиталям: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$.

В таблице 6 представлены электронные конфигурации атомов первых двадцати элементов периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Таблица 6. **Электронные конфигурации атомов первых двадцати элементов периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева**

Порядковый номер элемента	Химический элемент	Число электронов на данном уровне и подуровне			
		K ($n = 1$)	L ($n = 2$)	M ($n = 3$)	N ($n = 4$)
		$1s$	$2s\ 2p$	$3s\ 3p\ 3d$	$4s\ 4p\ 4d\ 4f$
1	H	1			
2	He	2			
3	Li	2	1		
4	Be	2	2		
5	B	2	2 1		
6	C	2	2 2		
7	N	2	2 3		
8	O	2	2 4		
9	F	2	2 5		
10	Ne	2	2 6		
11	Na	2	2 6	1	
12	Mg	2	2 6	2	
13	Al	2	2 6	2 1	
14	Si	2	2 6	2 2	
15	P	2	2 6	2 3	
16	S	2	2 6	2 4	
17	Cl	2	2 6	2 5	
18	Ar	2	2 6	2 6	
19	K	2	2 6	2 6	1
20	Ca	2	2 6	2 6	2
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2
23	V	2	2 6	2 6 3	2
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1



Порядковый номер элемента	Химический элемент	Число электронов на данном уровне и подуровне			
		K ($n = 1$)	L ($n = 2$)	M ($n = 3$)	N ($n = 4$)
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2
27	Co	2	2 6	2 6 7	2
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2

§ 9. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СТРОЕНИЕ АТОМА

Данные о строении ядра (с. 22) и о распределении электронов в атомах (табл. 6) позволяют рассмотреть периодическую систему химических элементов Д. И. Менделеева с фундаментальных физических позиций.

Из данных о строении ядра следует, что однозначным признаком химического элемента является заряд ядра Z, определяемый числом протонов в ядре и равный атомному номеру элемента в периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева. Относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической таблице, представляют собой усредненные значения из относительных атомных масс изотопов, составляющих естественную, природную смесь.

Общее число электронов в электронейтральных атомах равно числу протонов в ядре, т. е. атомному номеру элемента Z. Число энергетических уровней, на которых располагаются электроны в атоме, определяется номером периода. Чем больше номер периода, тем больше энергетических уровней, на которых располагаются электроны, и тем больше внешние энергетические уровни удалены от ядра.

Число элементов в периоде определяется формулами.

Для нечетных периодов:

$$L_n = \frac{(n+1)^2}{2},$$

для четных периодов:

$$L_n = \frac{(n+2)^2}{2},$$

где L_n – число элементов в периоде, n – номер периода.

Приведенные формулы позволяют легко определить, что в 1-м периоде должно содержаться 2 элемента, во 2-м и 3-м – по 8, в 4-м и 5-м – по 18, в 6-м – 32, в незавершенном 7-м периоде также должно быть 32 элемента. Итак, число элементов в периодах совпадает с максимальным числом электронов на энергетических уровнях 2–8–18–32 (табл. 5).

Число *главных подгрупп* также определяется максимальным числом электронов на энергетическом уровне – 8. Число *переходных элементов*

в 4-м (от $_{21}$Sc до $_{30}$Zn), 5-м (от $_{39}$Y до $_{48}$Cd) и 6-м ($_{57}$La и от $_{72}$Hf до $_{80}$Hg) периодах равно 10 и определяется разностью между максимальными числами электронов на *M* и *L* энергетических уровнях: 18 – 8 = 10, т. е. равно максимальному числу электронов на *d*-подуровне (табл. 5).

Поскольку в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева одна из *побочных подгрупп* содержит сразу три переходных элемента (для каждого из больших периодов), близких по химическим свойствам:

4-й период	Fe—Co—Ni
5-й период	Ru—Rh—Pd
6-й период	Os—Ir—Pt

то число побочных подгрупп, так же как и главных, равно 8.

По аналогии с переходными элементами число лантаноидов и актиноидов, вынесенных внизу периодической системы в виде самостоятельных рядов, должно быть равно разности между максимальными числами электронов на *N* и *M* энергетических уровнях: 32 – 18 = 14, т. е. равно максимальному числу электронов на *f*-подуровне (табл. 5).

Таким образом, строгая периодичность расположения элементов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева полностью объясняется последовательным характером заполнения энергетических уровней. Закономерности изменения электронной структуры элементов, впервые предсказанные Н. Бором, еще более укрепили позиции периодического закона. Поводом для этого послужило предсказание свойств 72-го элемента на основании его электронной структуры. В то время этот элемент не был открыт и химики искали его среди минералов, содержащих редкоземельные элементы, исходя из неправильной предпосылки, что к лантаноидам следует отнести 15 элементов. Однако закономерности изменения электронной структуры элементов свидетельствовали о том, что лантаноидов может быть только 14, а элемент с $Z = 72$ является аналогом циркония. Этот элемент – гафний – к торжеству теории Бора и периодического закона был обнаружен в циркониевых рудах.

Следующим важнейшим выводом, который следует из анализа данных, приведенных в таблице 6, является вывод о периодическом изменении характера заполнения электронами внешних энергетических уровней, что и вызывает периодические изменения химических свойств элементов и их соединений.

Так, 2-й период состоит из следующих 8 элементов:

$$_{3}\text{Li}—1s^2 2s^1 \quad _{4}\text{Be}—1s^2 2s^2 \quad _{5}\text{B}—1s^2 2s^2 2p^1 \quad _{6}\text{C}—1s^2 2s^2 2p^2$$

$$_{7}\text{N}—1s^2 2s^2 2p^3 \quad _{8}\text{O}—1s^2 2s^2 2p^4 \quad _{9}\text{F}—1s^2 2s^2 2p^5 \quad _{10}\text{Ne}—1s^2 2s^2 2p^6.$$

При переходе от лития к неону заряд ядра постепенно увеличивается (от $Z = 3$ до $Z = 10$), что вызывает увеличение сил притяжения электронов к ядру. В результате радиусы атомов *R* уменьшаются:

элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
R, нм	0,136	0,101	0,086	0,077	0,074	0,072	0,071	0,070.

Поэтому способность атомов отдавать электроны (типично металлические свойства), ярко выраженная у атомов лития, постепенно ослабевает при переходе от лития к фтору. Последний является уже типич-



ным неметаллом, т. е. элементом, атомы которого способны присоединять электроны.

Начиная со следующего за неоном элемента – натрия ($Z = 11$), электронные структуры элементов повторяются. Поэтому внешние электронные конфигурации для элементов-аналогов могут быть представлены в общем виде:

для лития и натрия – ns^1 (n – номер периода)
для бериллия и магния – ns^2
для бора и алюминия – $ns^2\ np^1$
для углерода и кремния – $ns^2\ np^2$ и т. д.

В 4-м периоде появляются переходные элементы, которые принадлежат побочным подгруппам.

Элементы, принадлежащие одной и той же подгруппе, имеют идентичный характер расположения электронов на внешних электронных уровнях, а принадлежащие разным подгруппам одной и той же группы – сходный. Например, галогены (главная подгруппа VII группы) имеют идентичную электронную конфигурацию $ns^2\ np^5$, а элементы побочной подгруппы – $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^5\ ns^2$.

Сходство указанных элементов заключается в наличии у атомов как главной, так и побочной подгруппы 7 валентных электронов:

$$ns^2\ np^5 \text{ и } (n-1)d^5\ ns^2,$$

но их расположение по подуровням существенно различается: все валентные электроны элементов главной подгруппы расположены на двух подуровнях одного уровня n, а элементов побочной – на двух подуровнях двух различных уровней $(n-1)$ и n.

Таким образом, наиболее важным выводом, следующим из сопоставления данных, приведенных в таблице 6, с периодической системой химических элементов Д. И. Менделеева, является вывод о строгой периодичности изменения электронных конфигураций атомов элементов в их естественном ряду.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в природных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Свободные атомы остальных элементов образуют более сложные системы – молекулярные частицы 2, имеющие более стабильные электронные конфигурации. Это происходит в результате образования *химической связи*, которое согласно В. Косселю и Г. Льюису заключается в стремлении взаимодействующих атомов таким образом перераспределить электроны, чтобы каждый из них приобрел устойчивую электронную конфигурацию типа конфигурации благородного газа.

Современная теория химической связи дает удовлетворительные ответы на следующие основные вопросы: 1) Почему и каким образом из свободных атомов образуются молекулы? 2) Почему атомы соединяются друг с другом в определенных соотношениях? 3) Каковы эти соотношения для различных химических элементов? 4) Какова геометрическая форма молекул и как она связана с электронной структурой составляющих ее атомов?

§ 10. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Итак, среди свободных атомов различных химических элементов наиболее стабильной электронной конфигурацией обладают атомы гелия ($1s^2$) и атомы остальных благородных газов (ns^2np^6). Можно ожидать, что атомы других химических элементов стремятся приобрести электронную конфигурацию ближайшего благородного газа как отвечающую минимуму энергии и, следовательно, наиболее стабильную. Например, это становится возможным при образовании электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих соединяющимся атомам и взаимодополняющих их электронные орбитали до устойчивой конфигурации типа $1s^2$ или ns^2np^6. Так образуются, например, все двухатомные молекулы простых веществ:

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: = :\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

Каждый из двух атомов хлора имеет до образования связи неустойчивую электронную конфигурацию типа $3s^2\,3p^5$ из-за наличия одного неспаренного $3p$-электрона. В результате образования связи указанные электроны образуют общую электронную пару, т. е. переходят с индивидуальных атомных на общую молекулярную орбиталь, при этом их спины оказываются направленными в противоположные стороны. Такое «упорядочение» неспаренных электронов протекает с выделением энергии и является одним из признаков образования химической связи.

Связь атомов посредством электронных пар называют *ковалентной связью*.

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Например, на одной из стадий реакции между молекулами хлора и водорода происходит взаимодействие их атомов с образованием ковалентной связи:

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: = H:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

В этом случае образовавшаяся электронная пара испытывает более сильное притяжение со стороны атома хлора. При образовании же молекулы Cl_2 электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам хлора. Разновидность ковалентной связи, образованной одинаковыми атомами, называют *неполярной*, а образованной двумя разными атомами – *полярной* или *поляризованной*.

Полярность связи количественно оценивается дипольным моментом μ, который является произведением длины диполя l – расстояния между двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$, на абсолютную величину заряда: $\mu = lq$. Принято считать, что дипольный момент является величиной векторной и направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному. Следует различать дипольные моменты (полярность) связи и молекулы в целом. Так, для простейших двухатомных молекул дипольный момент связи равен дипольному моменту молекулы. В таблице 7 представлены дипольные моменты некоторых двухатомных молекул. Наблюдаемые изменения дипольных моментов обусловлены увеличением сродства к электрону у атомов галогенов при переходе от иода к фтору.

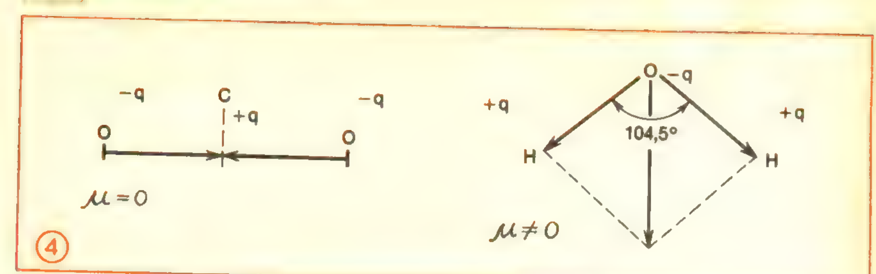


Таблица 7. **Дипольные моменты молекул галогеноводородов, Кл · м**

HF	HCl	HBr	HI
$6{,}4 \cdot 10^{-30}$	$3{,}5 \cdot 10^{-30}$	$2{,}6 \cdot 10^{-30}$	$1{,}3 \cdot 10^{-30}$

Напротив, в молекуле оксида углерода IV каждая из связей полярна ($\mu = 9 \cdot 10^{-30}$ Кл · м), а молекула в целом неполярна ($\mu = 0$), так как молекула O═C═O линейна и дипольные моменты связей C═O компенсируют друг друга ④ (*1*). Наконец, наличие дипольного момента в молекуле воды ($\mu = 6{,}1 \cdot 10^{-30}$ Кл · м) означает, что она нелинейна, т. е. связи O—H расположены под углом, не равным 180° ④ (*2*).

§ 11. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Значение дипольного момента связи дает ценную информацию о поведении молекул. Как правило, чем больше дипольный момент (т. е. степень ионности связи), тем выше реакционная способность молекул. Для оценки степени ионности связи используют такую характеристику, как *электроотрицательность* (ЭО). Электроотрицательность – это свойство атомов оттягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами.

В таблице 8 приведены значения ЭО для всех элементов периодической системы элементов. Как видно из данных таблицы 8, наибольшей способностью притягивать электроны обладает фтор (ЭО = 4,0) а наименьшей – цезий и франций (ЭО = 0,7). Важно подчеркнуть, что у элементов, расположенных в порядке возрастания атомного номера, значение ЭО изменяется периодически (табл. 8).

Степень полярности связи может быть определена разностью ЭО составляющих молекулу элементов: чем больше разность ЭО, тем более полярна связь (табл. 9).

Следовательно, в ряду молекул, образованных фтором с другими элементами 2-го периода (F_2, OF_2, NF_3, CF_4, BF_3, BeF_2, LiF), полярность связи возрастает, т. е. происходит постепенный переход от ковалентной связи (F_2) к *ионной* (LiF).

Ионной называют химическую связь между ионами – заряженными частицами, в которые превращаются атомы в результате отдачи или

Таблица 8

Периоды	Электроотрицательность элементов по подгруппам																
	Ia	*IIa*	*IIIa*	*IVa*	*Va*	*VIa*	*VIIa*	*VIIIa*			*Iв*	*IIв*	*IIIв*	*IVв*	*Vв*	*VIa*	*VIIa*
1	H 2,1																
2	Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,4	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La—Lu 1,1–1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np—No 1,3										

Таблица 9

Разность ЭО	Степень ионности связи, %	Разность ЭО	Степень ионности связи, %
0	0	2,0	63
0,5	6	2,5	79
1,0	22	3,0	89
1,5	44		

присоединения электронов. Вещества, образованные из ионов, называют *ионными соединениями.*

Строго говоря, к соединениям с ионной связью можно отнести лишь соединения, для которых разность ЭО $\geqslant 3$ или степень ионности связи $\geqslant 89\%$ (табл. 9). Однако соединений с такими характеристиками в природе насчитывается всего лишь порядка десяти: это фториды щелочных и щелочноземельных металлов. Вместе с тем понятие «ионная связь» используется в химии значительно шире. Так, на основе ионных представлений можно делать очень важные оценки (например, степени окисления элементов – с. 43) или дать целый ряд полезных и доступных объяснений характера изменений свойств элементов и их соединений (с. 29). Поэтому условно принято считать, что ионная связь образуется между атомами элементов, разность электроотрицательности которых составляет величину, большую 2 (разность ЭО $\geqslant 2$).

Из всего рассмотренного выше следует, что ионную связь можно рассматривать как частный случай ковалентной связи, или точнее, ковалентной полярной связи.

Рассмотрим механизм образования ионной связи. При взаимодействии атомов натрия ($1s^22s^22p^63s^1$) с атомами хлора ($1s^22s^22p^63s^23p^5$) происходит переход электрона с $3s$-орбитали атома натрия на $3p$-орбиталь атома хлора. При этом атом натрия превращается в положительно заряженную частицу – ион со стабильной конфигурацией ближайшего благородного газа – неона ($1s^22s^22p^6$). Атом же хлора принимает этот электрон на $3p$-орбиталь, превращаясь в отрицательно заряженный ион с электронной конфигурацией $1s^22s^22p^63s^33p^6$, характерной для аргона. Образовавшиеся в результате перехода электронов противоположно заряженные ионы натрия и хлора прочно удерживаются силами электростатического притяжения.

Этот процесс обозначается схемой

$$\mathrm{Na}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \rightarrow [\mathrm{Na}]^+\,[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:]^-$$

Процесс образования ионной связи можно представить как совокупность трех элементарных стадий:

1. Потеря атомами натрия электрона, занимающего $3s$-орбиталь ($1s^22s^22p^63s^1$).

2. Присоединение атомом хлора ($1s^22s^22p^63s^23p^5$) электрона, размещающегося на орбитали $3p$.

3. Электростатическое притяжение образующихся ионов натрия и хлора.

Энергия, необходимая для удаления электрона от свободного атома



натрия, носит название *энергии ионизации* (J). Например, для атома натрия:

$$\underset{\text{газ}}{Na} \rightarrow \underset{\text{газ}}{Na^+} + \bar{e} \qquad (J) = -494 \text{ кДж/моль}$$

Энергия, выделяемая в результате присоединения атомом электрона, носит название его *сродства к электрону* (E). Например, для атома хлора:

$$\underset{\text{газ}}{Cl} + \bar{e} \rightarrow \underset{\text{газ}}{Cl^-} \qquad E = +380 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, на образование ионной пары Na^+ и Cl^- следует затратить энергию, равную 114 кДж/моль ($J_{Na} + E_{Cl}$). Самопроизвольное образование соединения Na^+Cl^- объясняется тем, что эта затрата энергии компенсируется энергией электростатического притяжения ионов Na^+ и Cl^-, которая для процесса образования кристаллов NaCl оценивается величиной $U = +755$ кДж/моль.

Межионное расстояние, определяемое равновесием сил притяжения и отталкивания в кристаллах, рассматривают как сумму радиусов аниона и катиона. Размер ионного радиуса связан с положением элемента в периодической системе элементов. В пределах главных подгрупп ионный радиус возрастает при переходе сверху вниз. У изоэлектронных ионов, т. е. ионов с одинаковой электронной конфигурацией, радиус уменьшается с увеличением заряда ядра, все больше сжимающего электронные орбитали (для ионов K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+} ионный радиус равен 0,133, 0,104 и 0,083 нм соответственно).

§ 12. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ

Помимо рассмотренного механизма образования ковалентной связи, согласно которому общая электронная пара возникает при взаимодействии двух электронов, существует также особый *донорно-акцепторный механизм*. Он заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары *донора* (поставщика электронов) в общее пользование донора и *акцептора*. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония (точками обозначены электроны внешнего уровня атома азота):

$$\begin{matrix} & H & \\ & \cdot\cdot & \\ H: & N & : \\ & \cdot\cdot & \\ & H & \end{matrix} + H^+ \longrightarrow \left[\begin{matrix} & H & \\ & \cdot\cdot & \\ H: & N & :H \\ & \cdot\cdot & \\ & H & \end{matrix}\right]^+$$

В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что связи H—N, образованные по различным механизмам, никаких различий в свойствах (например, в энергии связи, дипольном моменте связей и т. д.) не имеют, т. е. независимо от механизма образования возникающие ковалентные связи равноценны. Указанное явление обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали $2s$- и $2p$-электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме

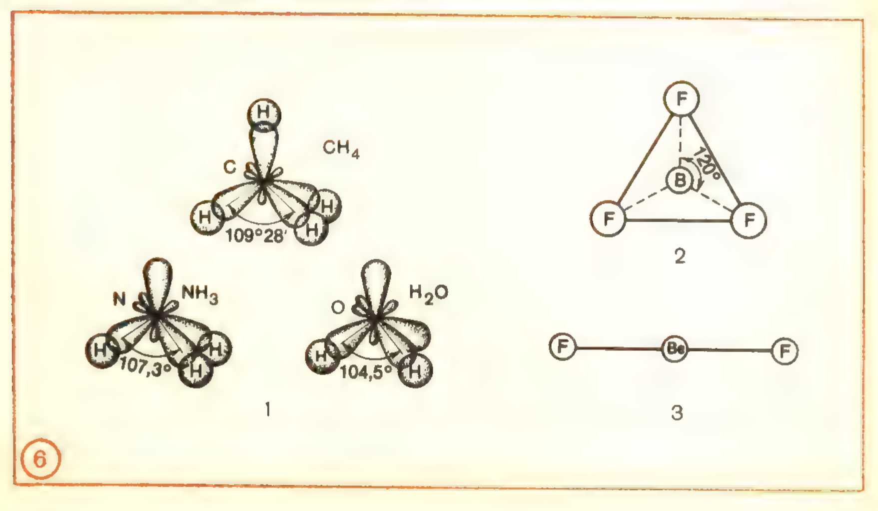




орбитали. Поскольку форма этих новых орбиталей есть нечто среднее между формами *s*- и *p*- орбиталей, то эти новые орбитали принято называть *гибридными*, а процесс их возникновения—гибридизацией атомных орбиталей ⑤.

Существуют различные способы гибридизации в зависимости от характера взаимодействующих орбиталей. Так, при образовании молекулы аммиака одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали превращаются в четыре одинаковые гибридные орбитали. Это sp^3-*гибридизация*. При этом в молекуле аммиака в образовании связи участвуют три орбитали из четырех равноценных гибридных орбиталей, которые перекрываются с *s*-орбиталями атомов водорода, а в ионе аммония в образовании связи участвуют все четыре орбитали.

Наличие в молекуле аммиака или в ионе аммония, а также в молекулах метана и воды четырех равноценных гибридных орбиталей (sp^3-гибридизация) предопределяет их равномерное взаимное расположение в пространстве по направлениям от центра молекулы к вершинам описанного тетраэдра независимо от соотношения между участвующими в образовании связи незанятыми орбиталями. Из-за слабого отталкивания, существующего между орбиталями, участвующими в образовании связи, и незанятыми орбиталями, валентный угол изменяется от 109°28′ в молекуле метана (все четыре гибридные орбитали участвуют в образовании связи) до 107°18′ в молекуле аммиака (одна орбиталь из четырех не занята) и до 104°30′ в молекуле воды (не заняты две орбитали из четырех) ⑥ (*1*).





Другие возможные типы гибридизации характерны для молекул фторида бора и фторида бериллия. При взаимодействии атома бора в возбужденном состоянии ($1s^2 2s^1 2p^2$) с атомами фтора происходит sp^2-гибридизация. При этом образуются три равноценные орбитали, которые в результате взаимного отталкивания располагаются под углом 120°, и молекула BF_3 имеет плоское строение ⑥ (*2*). Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет конфигурацию $1s^2 2s^1 2p^1$. При взаимодействии этого атома с атомами фтора одна 2*s*- и одна 2*p*-орбиталь превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (*sp*-гибридизация), направленные под углом 180° друг к другу. Поэтому молекула BeF_2 является линейной ⑥ (*3*).

§ 13. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ, ВОДОРОДНАЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ СВЯЗИ

Помимо рассмотренных типов связи, особо выделяют *металлическую связь*, которая проявляется при взаимодействии атомов элементов, имеющих избыток свободных валентных орбиталей по отношению к числу валентных электронов. При сближении таких атомов, например в результате конденсации пара, электроны приобретают способность свободно перемещаться между ядрами в пространстве именно благодаря относительно высокой «концентрации» свободных орбиталей. В результате этого в решетке металлов возникают свободные электроны (электронный газ), которые непрерывно перемещаются между положительными ионами, электростатически их притягивают и обеспечивают стабильность решетки металлов. Таков механизм образования металлической связи у непереходных металлов. У переходных металлов механизм ее образования несколько усложняется: часть валентных электронов оказывается локализованной, осуществляя направленные ковалентные связи между соседними атомами. Поскольку ковалентная связь более прочная, чем металлическая, у переходных металлов температуры плавления и кипения выше, чем у щелочных и щелочноземельных металлов, а также у переходных металлов с электронными оболочками, близкими к завершению.

Это наглядно видно при сопоставлении данных, приведенных в таблице 10: температуры плавления и кипения металлов 6-го периода (Hf, Ta, W, Re, Os, и Ir) значительно выше аналогичных величин для Cs, Ba, Hg и др.

Таблица 10. **Температура плавления и кипения металлов 6-го периода**

Металл	Температура, °C		Металл	Температура, °C	
	плавления	кипения		плавления	кипения
Cs	28	668	Re	3190	5600
Ba	727	1860	Os	3030	5000
La	920	3450	Ir	2447	4380
Hf	2230	4620	Pt	1772	3900
Ta	2014	5500	Au	1046	2947
W	3420	5700	Hg	– 38,9	356,7

Образование рассмотренных выше типов химической связи (ионной, ковалентной и металлической) сопровождается перестройкой электронных оболочек взаимодействующих атомов. Кроме этих связей, существуют молекулярная и водородная связи, при образовании которых происходит не перестройка электронных оболочек, а главным образом их деформация ⑦.

Межмолекулярная связь действует между молекулами газообразных и жидких тел. Так как межмолекулярная связь в большинстве случаев слабее обычной химической связи, молекулярные кристаллы плавятся при низких температурах и имеют высокую летучесть. Температуры плавления и кипения повышаются по мере перехода к более тяжелым элементам (табл. 11).

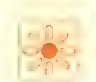
Таблица 11. **Температура плавления и кипения галогенов и благородных газов**

Галогены	Температура, °С		Благородные газы	Температура, °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
F_2	− 219,7	− 188,2	He	− 272,6	− 268,9
Cl_2	− 101,0	− 34,1	Ne	− 248,6	− 245,9
Br_2	− 7,25	59,8	Kr	− 157,1	− 153,2
I_2	113,6	184,4	Xe	− 111,8	− 108,1

Аналогичный эффект повышения температуры плавления молекулярных кристаллов и температуры кипения молекулярных жидкостей наблюдается по мере увеличения числа атомов, составляющих молекулы. Например, в ряду метан CH_4 – этан C_2H_6 – пропан C_3H_8 – бутан C_4H_{10} температуры кипения повышаются. Эти явления принято связывать с тем, что усложнение электронной структуры атомов облегчает их поляризуемость и увеличивает интенсивность межмолекулярного взаимодействия.

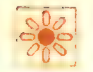
Однако анализ температур кипения водородных соединений элементов IV – VI групп указывает на аномальное поведение аммиака NH_3, воды H_2O и фтороводорода HF ⑧ по сравнению с водородными аналогами азота, кислорода и фтора соответственно, что обусловлено действием более эффективных межмолекулярных сил, которые носят название *водородной связи.* Единственный электрон атома водорода обусловливает возможность образования им только одной ковалентной связи. Однако если эта связь сильно полярна, например в соединениях водорода с наиболее электроотрицательными элементами (F, O, N), то атом водорода приобретает некоторый положительный заряд. Это позволяет электронам другого атома приблизиться к протону и образовать водородную связь. В соединениях же водорода с элементами, характеризующимися значением ЭО, близкой ЭО водорода, эта связь не образуется. Например, аномалия температуры кипения метана CH_4 по отношению к температурам кипения других водородных соединений элементов IV группы отсутствует ⑧.

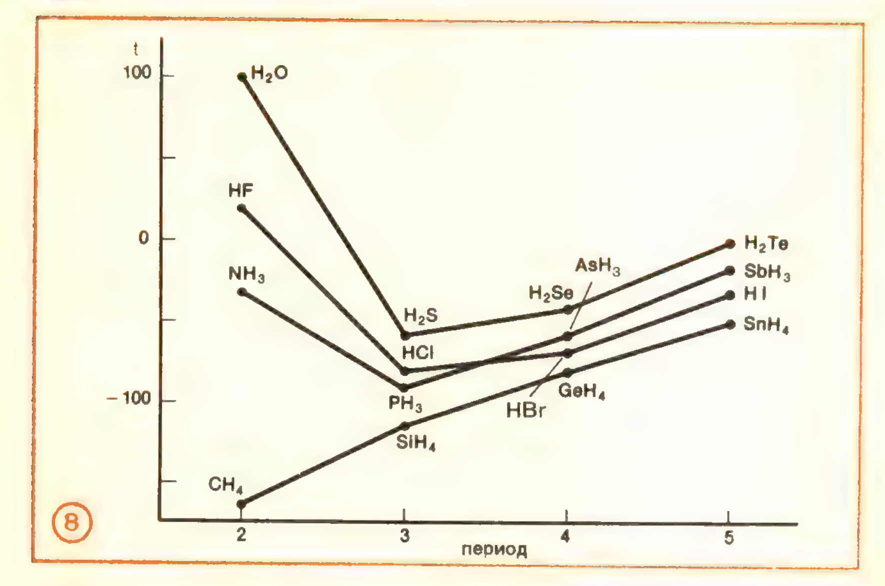
Итак, образование водородной связи обусловлено спецификой водорода как элемента, состоящего из протона и электрона. Действительно,



Тип взаимодействия	Зависимость энергии взаимодействия от расстояния	Значение энергии связи, кДж/моль	Примеры
Ион-ионное	$1/d$	500–4000	Na^+Cl^-, $Mg^{2+}Cl_2^-$
Ион-дипольное	$1/d^2$	250–2000	$Na^+—H_2O$
Ион-дипольное (диполь индуцирован)	$1/d^4$	50–400	$K^+—SF_6$
Диполь-дипольное (ориентационное) а, б	$1/d^6$	10–100	$NH_3—NH_3$ $H_2O—H_2O$
Дисперсионное	$1/d^6$	1–20	Ar—Ar $C_6H_6—C_6H_6$ HBr—HBr

7





при образовании водородной связи между молекулами воды, чем больше электрон оттянут в сторону атома O_A, связанного ковалентно, тем сильнее протон притягивает электроны другого атома O_B, образуя с ним дополнительную связь:

$$\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O}_B\underbrace{\cdots\cdots\cdots}_{0{,}16\ \text{нм}}\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O}_A$$
$$\ \ \ \ |\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$\ \ {}^{+}H\qquad\qquad\qquad\qquad {}^{+}H$$

Знаками δ+ и δ− обозначены заряды, возникающие на соединяющихся атомах из-за смещения электронных пар.

При взаимодействии молекул воды друг с другом положительный конец диполя O_A—H настолько сильно притягивает свободную электронную пару атома O_B, что она становится общей для атома O_B и протона, принадлежащего диполю $H^{\delta+}-O_A^{\delta-}$. Следовательно, водородная связь имеет слабоковалентный характер. Это подтверждается и тем, что расстояние между ядром атома O_B и протоном, принадлежащим диполю $H^{\delta+}-H_A^{\delta-}$, значительно меньше суммы орбитальных радиусов свободных атомов водорода и кислорода ($r_O + r_H = 0{,}26$ нм). Водородная связь занимает промежуточное положение между другими видами связи и ковалентной связью, довольно прочна и требует для разрыва от 10 до 100 кДж/моль.

Жидкое состояние вещества характеризуется достаточно сильным межмолекулярным взаимодействием, распространяющимся, однако, внутри небольших агрегатов, которые в свою очередь сохраняют заметную подвижность относительно друг друга. «Мгновенное» охлаждение жидкости приводит к заметному изменению ее свойств: высокая подвижность агрегатов молекул друг относительно друга исчезает и



вещество приобретает твердость. Вместе с тем такое охлаждение жидкости обеспечивает переход многих веществ в метастабильное, *аморфное* состояние, которое характеризуется беспорядочной ориентацией в пространстве отдельных агрегатов молекул. Вещества, находящиеся в аморфном состоянии, стремятся к *упорядочению*, т.е. к образованию *пространственных структур*, в которых расположение атомов (молекул) соответствует периодическому повторению «узора» в трех измерениях. Такие твердые тела называют *кристаллами*, а расположение атомов в них – *кристаллической структурой* (или *кристаллической решеткой*, см. с. 8 и схему ②).

В зависимости от природы частиц различают четыре вида решеток: 1) ионные (состоят из ионов); 2) молекулярные (состоят из молекул); 3) атомные (состоят из атомов); 4) металлические (атомы в решетке связаны металлической связью).

Примером *ионной* кристаллической решетки являются кристаллы поваренной соли, возникающие при конденсации молекул NaCl, в свою очередь образованных в результате взаимодействия ионов Na^+ и Cl^-. Если в качестве элементарного фрагмента кристаллической решетки выбрать какую-либо простейшую геометрическую фигуру, то кристаллическую структуру NaCl можно изобразить в виде куба, вершины которого (узлы кристаллической решетки) заняты ионами Na^+ и Cl^-. При этом перемещение по кристаллической решетке в одном из трех направлений, совпадающем с ребрами куба, фиксирует регулярное расположение ионов Na^+ и Cl^-, т.е. чередование положительных и отрицательных зарядов. Сильное взаимное притяжение разноименных ионов обеспечивает высокую прочность ионных кристаллов и объясняет их сравнительно высокие температуры плавления и кипения (табл. 12).

Таблица 12. **Температура плавления некоторых галогенидов щелочных металлов**

Вещество	Температура плавления, °C	Вещество	Температура плавления, °C	Вещество	Температура плавления, °C	Вещество	Температура плавления, °C
NaF	996	KF	858	RbF	775	CsF	703
NaCl	801	KCl	770	RbCl	719	CsCl	645
NaBr	760	KBr	730	RbBr	682	CsBr	636
NaI	662	KI	652	RbI	640	CsI	632

Данные таблицы 12 являются также хорошей иллюстрацией периодичности изменения свойств соединений элементов: в вертикальных рядах у соединений с фиксированным катионом (или в горизонтальных с фиксированным анионом) наблюдается закономерное понижение температур плавления.

Примером вещества с *атомной* решеткой является алмаз. Его кристаллическая решетка состоит из атомов углерода, каждый из которых связан ковалентными связями с четырьмя соседними атомами, размещающимися вокруг него в вершинах правильной трехгранной пирамиды – тетраэдра. Поскольку ковалентная связь образуется в результате перекрывания орбиталей соединяющихся атомов, которые имеют вполне определенную форму и ориентацию в пространстве, то



ковалентная связь является строго направленной (в отличие от ионной связи). Этим, а также высокой прочностью ковалентной связи объясняется тот факт, что кристаллы, образованные атомами, имеют высокую твердость и совершенно непластичны, так как любая деформация вызывает разрушение ковалентной связи (например, у алмаза). Учитывая, что любые изменения, связанные с разрушением ковалентной связи в кристаллах (плавление, испарение), совершаются с большой затратой энергии, можно ожидать, что у таких кристаллов температуры плавления и кипения высоки, а летучесть очень мала (например, у алмаза температура плавления составляет 3500° С, а температура кипения – 4200° С).

Межмолекулярное взаимодействие в молекулярных кристаллах значительно слабее, чем в ионных и атомных кристаллах. Поэтому, как указывалось выше (с. 38), молекулярные кристаллы плавятся при низких температурах и имеют высокую летучесть. Примером веществ с *молекулярной* решеткой являются иод, сахароза, камфара и т. д.

Итак, рассмотренные типы химической связи дают представление о характере взаимодействия, сопровождающего образование молекул ⑦.

§ 14. ВАЛЕНТНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Важной количественной характеристикой, показывающей число взаимодействующих между собой атомов в образовавшейся молекуле, является валентность. Понятие о валентности элементов возникло в химии свыше ста лет назад. *Валентность* – свойство атомов одного элемента присоединять определенное число атомов других элементов. Количественно валентность определяется числом атомов водорода, которое данный элемент может присоединять или замещать. Так, например, в плавиковой кислоте HF фтор одновалентен, в аммиаке NH_3 азот трехвалентен, в кремневодороде SiH_4 кремний четырехвалентен и т. д.

Позже, с развитием представлений о строении атомов, валентность элементов стали связывать с числом неспаренных электронов, благодаря которым осуществляется связь между атомами.

Рассматривая электронное строение атомов различных элементов в порядке возрастания их порядкового номера, мы убедились (с. 27), что атом водорода ($1s^1$) одновалентен, тогда как валентность атома гелия ($1s^2$) равна нулю. Валентность атома лития ($1s^22s^1$) во всех соединениях равна единице, тогда как бериллий ($1s^22s^2$) становится двухвалентным благодаря переходу атома в возбужденное состояние ($1s^22s^12p^1$). Это объясняется тем, что энергия, затрачиваемая на возбуждение атома, с избытком компенсируется при образовании связи. То же самое происходит и с атомами бора и углерода, которые становятся трех- и четырехвалентными:

$$1s^22s^22p^1 \longrightarrow 1s^22s^12p^2 \qquad 1s^22s^22p^2 \longrightarrow 1s^22s^12p^3$$

Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что энергетически выгодное распаривание электронов происходит лишь в пределах одного энергетического уровня. Поэтому получение, например, четырехвалентного кислорода, трехвалентного лития, двухвалентного гелия практически

невозможно, так как затрата энергии при переходах $2p \longrightarrow 3s$ (кислород), $1s \longrightarrow 2p$ (литий), $1s \longrightarrow 2s$ (гелий) настолько велика (переход на другой энергетический уровень), что не может быть компенсирована энергией, выделяющейся при образовании химических связей.

Таким образом, *валентность атомов* определяется числом неспаренных электронов в атоме, принимающих участие в образовании химической связи (в основном или возбужденном состоянии).

Приведенное определение необходимо дополнить: в случае образования химической связи по донорно-акцепторному механизму каждая электронная пара донора отождествляется с одним неспаренным электроном.

Поэтому в общем случае *валентность* равна числу электронных пар, связывающих данный атом с атомами других элементов.

Поскольку у атомов *s*- и *p*-элементов в молекуле не может быть более четырех электронных пар (октет электронов), то и их валентность не может превышать четырех. Поэтому приведенные ниже графические формулы азотной и серной кислот, изображаемые символами, не соответствуют действителньости:

H—O—N(=O)=O   (H—O)₂S(=O)=O

Формальный подсчет числа электронов, осуществляющих связь атомов азота и серы в их кислотах, приводит к 10 и 12 соответственно. В действительности в указанных соединениях валентности азота и серы равны четырем, и структурные формулы следует изображать так:

H—O—N(→O)=O   (H—O)₂S(→O)→O

Стрелками обозначены связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.

Трудности определения валентности в сложных молекулах привели к необходимости ввести понятие о *степени окисления* – величине формальной, но легко рассчитываемой.

Степенью окисления принято называть заряд атома в молекуле, рассчитываемый на основе предположения о том, что все связи в молекуле носят ионный характер. Следовательно, степень окисления атома того или иного элемента – условная величина, формально оцениваемая с учетом таких правил:

1. Степень окисления атома в молекуле может быть равна нулю или выражена отрицательным или положительным числом.

2. Молекула всегда электронейтральна: сумма положительных и отрицательных формальных зарядов, которые характеризуют степень окисления атомов, образующих молекулу, равна нулю.

3. При оценке степени окисления атомов в сложных ионах учиты-



вается заряд иона. При этом алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, составляющих сложный ион, равна заряду последнего.

4. Атомы кислорода во всех соединениях имеют степень окисления −2. Исключения составляют:

а) пероксиды типа H_2O_2, Na_2O_2, BaO_2, в которых степень окисления атомов кислорода равна −1;

б) надпероксиды типа KO_2, RbO_2, CsO_2, в которых степень окисления −1 имеет сложный надпероксидный ион $[O_2]^{-1}$ и, следовательно, формально степень окисления атома кислорода равна $-{}^1/_2$;

в) озониды типа KO_3, RbO_3, CsO_3, в которых степень окисления − 1 имеет сложный озонид-ион $[O_3]^{-1}$ и, следовательно, формально степень окисления атома кислорода равна $-{}^1/_3$;

г) смешанные пероксид-надпероксидные соединения типа M_2O_3 ($M_2O_2 \cdot 2MO_2$), где M—K, Rb, Cs, в которых атомы кислорода формально характеризуются степенями окисления −1 и $-{}^1/_2$;

д) оксид F_2O и пероксид F_2O_2 фтора, в которых степень окисления атомов кислорода соответственно равна + 2 и + 1.

5. Атомы водорода во всех соединениях имеют степень окисления + 1. Исключение составляют гидриды, в которых степень окисления атома водорода равна − 1.

6. Степень окисления атомов металлов в соединениях всегда положительна. При этом многие из них имеют постоянную степень окисления, например атомы щелочных металлов (+ 1), щелочноземельных (+ 2) и др. Атомы большинства переходных металлов, напротив, могут изменять свою степень окисления.

7. Степень окисления атомов элементов в простом соединении равна нулю.

Итак, пользуясь перечисленными правилами, в результате несложных арифметических подсчетов можно оценить степень окисления атомов, образующих молекулы или сложные ионы.

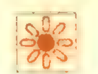
В заключение укажем еще одно важное практическое правило, связанное с понятием степени окисления: над символом атома записывают сначала знак степени окисления (положительный или отрицательный), а затем ее численное значение (в отличие от обозначения ионов, когда сначала проставляют численное значение заряда, а затем его знак!).

Вернемся к ранее рассмотренным формулам азотной и серной кислот. Степень окисления в них азота равна + 5, а серы + 6. Таким образом, степень окисления в общем случае не всегда совпадает с валентностью.

ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

§ 15. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Одним из признаков химической реакции является выделение или поглощение теплоты, происходящее при химических превращениях одних веществ в другие. Реакции, протекающие с выделением теплоты, носят название *экзотермических реакций*, а сопровождающиеся поглощением теплоты − *эндотермических*. К первым относятся, как правило, все реакции соединения, а типичными реакциями второго типа являются реакции разложения.



Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при химической реакции, называют *тепловым эффектом реакции*. Обычно его выражают в килоджоулях (кДж). Известно, например, что при полном сгорании метана в кислороде с образованием оксида углерода (IV) и воды на каждый моль метана выделяется 891 кДж:

$$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} + 891 \text{ кДж}$$

Строго говоря, теплота, выделяемая или поглощаемая в результате химического превращения, является своеобразным «реагентом» или «продуктом» химической реакции. Поэтому для соблюдения закона сохранения и превращения энергии количество теплоты, сопровождающее химическую реакцию, должно быть включено в ее уравнение. Уравнения химических реакций, в которых приводятся значения тепловых эффектов, называют *термохимическими*.

Знак «+» перед значением телового эффекта в правой части уравнения означает, что теплота выделяется. Для эндотермических реакций тепловой эффект должен быть взят со знаком «–», если он указан в правой части уравнения:

$$C + 2S = CS_2 - 88{,}7 \text{ кДж}$$

Иногда в литературе можно встретить и такие термохимические уравнения, в которых тепловой эффект введен в левую часть:

$$C + 2S + 88{,}7 \text{ кДж} = CS_2$$

Легко заметить, что переход от одного типа термохимического уравнения к другому является простой алгебраической операцией.

В термохимических уравнениях, помимо символов химических элементов и теплового эффекта, часто указывают агрегатное состояние реагентов и продуктов. О необходимости такой записи можно судить из сопоставления двух термохимических уравнений:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O_{(г)} + 242 \text{ кДж}$$
$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O_{(ж)} + 286 \text{ кДж}$$

Разность тепловых эффектов этих реакций соответствует теплоте, выделяющейся при конденсации 1 моль воды:

$$286 \text{ кДж} - 242 \text{ кДж} = 44 \text{ кДж}$$

Обратите внимание на то, что значение теплового эффекта в термохимическом уравнении строго соответствует количествам реагентов и продуктов, определяемым стехиометрическими коэффициентами. Наиболее часто встречающейся формой записи термохимических уравнений является такая, согласно которой образуется один моль продукта реакции (поэтому в термохимических уравнениях используются нецелочисленные стехиометрические коэффициенты). Тогда тепловой эффект реакции взаимодействия водорода с кислородом

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O_{(г)} + 242 \text{ кДж}$$

должен быть удвоен для реакции, в которой используются удвоенные (для получения целочисленных значений) коэффициенты:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(г)} + 484 \text{ кДж}$$



Откуда же берется теплота при химических превращениях? Чтобы ответить на этот вопрос, следует вспомнить из курса физики, что каждое тело имеет определенный запас внутренней энергии. Внутренняя энергия включает все виды энергии, характеризующие тело: энергию движения молекул относительно друг друга, энергию движения электронов и атомов в молекуле и т. д. Запас внутренней энергии каждого тела зависит от природы этого тела, его массы и от условий, в которых оно находится.

Суммарная внутренняя энергия продуктов реакции в общем случае отличается от суммарной внутренней энергии реагентов, так как в процессе реакции происходит изменение молекулярного состава вещества, а следовательно, и изменение межатомных расстояний в продуктах реакции по сравнению с исходными реагентами. Одновременно происходит и перестройка электронных оболочек атомов взаимодействующих молекул. Эта суммарная разница как раз и соответствует тепловому эффекту реакции. Очевидно, что он, подобно внутренней энергии, должен зависеть от условий, в которых находятся реагенты и продукты.

Чтобы иметь возможность сравнивать различные химические реакции и производить термохимические расчеты, необходимо относить значения тепловых эффектов к одному и тому же состоянию исходных продуктов и реагентов. В качестве такого состояния, называемого *стандарным*, обычно выбирают температуру 298 К (25° С) и давление 10^5 Па (а также концентрацию 1 моль/л для растворов).

§ 16. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Рассмотрим основные законы термохимии, которые являются частными проявлениями закона сохранения и превращения энергии.

Первый закон термохимии обычно формулируют следующим образом:

Тепловой эффект прямой реакции равен по абсолютному значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

Иначе говоря, осуществив в системе какой-либо химический процесс, а затем ему противоположный, мы возвращаем систему в первоначальное состояние с той же внутренней энергией, какую она имела.

При термохимических расчетах особенно важным является один из видов тепловых эффектов – теплота образования.

Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования одного моля химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Например, теплота образования силиката кальция есть тепловой эффект реакции, равный 1635 кДж на 1 моль продукта:

$$Ca + Si + {}^3/_2O_2 = CaSiO_3 + 1635 \text{ кДж/моль}$$

Будем в дальнейшем тепловой эффект реакции образования при стандартных условиях обозначать символом Q^0_{298}. В таблице 13 приведены значения этой величины для некоторых неорганических и органических веществ, что позволит вам провести ряд простейших термохимических расчетов, часть из которых приведена в настоящем пособии. Если вы захотите получить дополнительные сведения о тепловых эффектах реакций образования веществ, то можете обратиться к любому справочнику, содержащему информацию о термодинамических свойствах химических веществ. Однако вы должны помнить, что в термохимии и термодинамике приняты разные исходные положения для учета изменения энергии

Таблица 13. **Тепловые эффекты реакций образования некоторых веществ при стандартных условиях**

Вещество	Q^0_{298}, кДж/моль	Вещество	Q^0_{298}, кДж/моль
Al_2O_3	+ 1676	$H_2O_{(ж)}$	+ 286
CO	+ 110	$H_2O_{(г)}$	+ 242
CO_2	+ 394	MgO	+ 602
$CS_{2(ж)}$	− 88,7	$MgSiO_3$	+ 1549
CaO	+ 635	NO	− 90,3
$CaCO_3$	+ 1207	NO_2	− 33,2
$CaSiO_3$	+ 1635	N_2O_4	− 9,2
$Ca_3(PO_4)_2$	+ 4121	NH_3	+ 45,9
Fe_2O_3	+ 822	SiO_2	+ 911

при химических реакциях. Термохимия, как было указано ранее, рассматривает, сколько энергии приобрела (или отдала) окружающая среда, в которой происходит химическая реакция. Термодинамика, напротив, учитывает изменения энергии, происходящие в самой реакции, т.е. при переходе исходных реагентов в продукты реакции. При этом в термодинамике тепловой эффект реакции образования обозначают символом ΔH^0_{298}, который численно равен, но противоположен по знаку величине Q^0_{298}. Следовательно, эндотермическим процессам $(-Q^0_{298})$ в справочнике соответствуют положительные значения ΔH^0_{298}, а экзотермическим $(+Q^0_{298})$ отрицательные, т.е. $-\Delta H^0_{298}$. Например, эндотермическая реакция паров воды с углем с учетом теплового эффекта может быть выражена двумя способами:

$$H_2O_{(г)} + C_{тв} = CO_{(г)} + H_{2(г)} - 132 \text{ кДж/моль}$$

$$H_2O_{(г)} + C_{тв} = CO_{(г)} + H_{2(г)} \quad (\Delta H = 132 \text{ кДж/моль})$$

Оба способа записи термохимического уравнения химической реакции эквивалентны и показывают, что при взаимодействии паров воды с углем происходит поглощение теплоты (в явном виде это отражено в первом варианте записи реакции), а это приводит к увеличению теплосодержания в продуктах реакции – в оксиде углерода (II) и в водороде по сравнению с исходными веществами (отражено во втором варианте).

Первый закон термохимии может быть использован для определения теплот образования соединений, полученных косвенным путем. Например, оксиды хлора Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7 не могут быть получены непосредственным взаимодействием хлора с кислородом, но они легко разлагаются на простые вещества, позволяя измерить тепловой эффект реакции разложения. Очевидно, что теплота образования этих оксидов равна тепловому эффекту реакций разложения, взятому с обратным знаком.

Второй термохимический закон, открытый в 1840 г. известным русским химиком Г. И. Гессом, является важнейшим и формулируется следующим образом:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания и определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Например, силикат кальция можно получить двумя путями:



1) из простых веществ, сжигая эквимолярные количества кальция и кремния совместно в кислороде:

$$Ca + Si + {}^3/_2O_2 = CaSiO_3 \qquad (Q_1)$$

2) из простых веществ, предварительно превращенных в оксиды:

$$Ca + {}^1/_2O_2 = CaO \qquad (Q_2)$$

$$Si + O_2 = SiO_2 \qquad (Q_3)$$

с последующим взаимодействием оксидов:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \qquad (Q_4)$$

В соответствии с законом Гесса получается:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Закон Гесса часто используют для определения тепловых эффектов, которые трудно или невозможно измерить непосредственно. Например, зная тепловые эффекты сгорания алмаза и графита в кислороде, можно рассчитать тепловой эффект превращения:

$$C^*_{(алм)} \longrightarrow C_{(граф)}, \qquad (Q_5)$$

который невозможно непосредственно измерить из-за низкой скорости реакции ($Q_5 = 2$ кДж/моль).

Важным следствием закона Гесса является правило, согласно которому тепловой эффект реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ.

Разумеется, суммирование следует производить с учетом количества вещества, участвующего в реакции, т. е. с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении, например:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 \qquad (Q_6)$$

$$Q^0_6 = 3Q^0_{CO_2} - Q^0_{Fe_2O_3} - 3Q^0_{CO}$$

В уравнении отсутствует Q^0_{Fe}, поскольку железо – простое вещество, а теплота образования всех простых веществ принята равной нулю.

Используя значения $Q^0_{CO_2} = 394$ кДж/моль, $Q^0_{CO} = 110$ кДж/моль, $Q^0_{Fe_2O_3} = 822$ кДж/моль (табл. 13), получаем для теплового эффекта реакции (*6*):

$$Q^0_6 = 3(394) - (822) - 3(110) = 30$$

$$Q^0_6 = 30 \text{ кДж/моль}$$

Знание теплот образования веществ и тепловых эффектов реакций позволяет делать приближенные, но очень важные выводы. Во-первых, чем больше по абсолютному значению экзотермический эффект образования соединения, тем оно термически устойчивее. Так, оксид алюминия ($Q^0_{298} = 1676$ кДж/моль) более устойчив, чем оксид железа (III) ($Q^0_{298} = 822$ кДж/моль), а оксиды углерода значительно устойчивее оксидов азота соответствующего состава и т. д. Отметим, что при сопоставлении термической стабильности соединений, молекулы которых состоят из разного числа атомов, тепловой эффект образования соединения следует пересчитать на один моль атомов, составляющих молекулу.

В соответствии с этим оксид кальция оказывается несколько прочнее

$\left(\frac{Q^{0}_{CaO}}{2} = 317{,}5 \text{ кДж/моль}\right)$, чем оксид кремния (IV) $\left(\frac{Q^{0}_{SiO_2}}{3} = 303{,}7 \text{ кДж/моль}\right)$, а в ряду алканов C_nH_{2n+2} прочность соединений поначалу быстро падает, а затем замедляется, стремясь к практически постоянному значению ~ 6,9 кДж/моль (для веществ, находящихся в газообразном состоянии):

Алканы $(C_nH_{2n+2})_г$	—	CH_4	C_2H_6	C_4H_{10}	C_6H_{14}	C_8H_{18}	$C_{10}H_{22}$
Q^0_{298}, кДж/моль	—	74,8	84,5	126	167	208	249
$\frac{Q^0_{298}}{3n+2}$, кДж/моль	—	15,0	10,6	9,0	8,4	8,0	7,8

Во-вторых, эндотермические и слабоэкзотермические соединения являются, как правило, химически малоустойчивыми и обладают более высокой реакционной способностью, чем сильно экзотермические вещества.

Действительно, из анализа данных таблицы 13 можно сделать вывод о том, что оксид азота (II) с термохимической точки зрения гораздо более реакционноспособен, чем оксид углерода (II). Вода более устойчива и менее реакционноспособна, чем аммиак, несмотря на относительную близость пространственного строения их молекул (см. с. 36, ⑥). Подтверждение этих и других выводов, которые могут быть сделаны на основании сопоставления значений тепловых эффектов реакций образования химических соединений, вы найдете в последующих разделах настоящего пособия.

Наконец, необходимо подчеркнуть, что значения тепловых эффектов реакций образования химических соединений, как и другие их свойства, находятся в периодической зависимости от атомных номеров элементов, образующих эти химические соединения. Используя данные таблицы 14, проследите за периодической зависимостью значений Q^{0}_{298} от атомных номеров щелочных металлов Me и галогенов X, образующих галогениды типа MeX.

Таблица 14. **Тепловые эффекты реакций образования некоторых галогенидов щелочных металлов, Q°_{298} кДж/моль**

Щелочной металл, Me	Тепловой эффект образования соединений галогенов		
	Cl	Br	I
Li	409	351	273
Na	411	361	290
K	435	393	329
Rb	436	395	334
Cs	442	406	348

[illegible] ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Из анализа энергетики химических взаимодействий непосредственно следует еще более важный вывод о принципиальной возможности прогнозирования многих химических реакций. Свыше 100 лет назад основой для таких прогнозов служил принцип Бертло–Томсена, согласно которому химический процесс осуществляется лишь в том случае, если он сопровождается выделением теплоты, т.е. является экзотермическим. Однако на практике оказалось, что многие эндотермические реакции довольно легко осуществляются при повышенных температурах.

Кроме того, принцип Бертло–Томсена противоречил факту осуществления обратимых химических превращений, а их было большинство. Например, при определенных условиях многие металлы окисляются до оксидов, а последние при высоких температурах диссоциируют с выделением кислорода и образованием металла. Процессы растворения многих твердых веществ в жидкостях сопровождаются поглощением теплоты, но они все же протекают самопроизвольно. Вместе с тем обратный процесс разделения компонентов раствора на чистые вещества сам по себе осуществляться не может. Очевидно, что принцип Бертло–Томсена не в состоянии объяснить указанные явления.

Теперь известно, что, помимо стремления к минимуму энергии, в физико-химических системах существует еще одна тенденция – стремление к увеличению беспорядка. Действительно, любые два газа, например, аргон и кислород, смешиваются самопроизвольно без изменения энергии в системе (атермический процесс). Однако обратный процесс – разделение газовой смеси на простые вещества – самопроизвольно не идет. Он требует затраты энергии. Можно утверждать, что состояние, при котором два газа не смешиваются друг с другом, маловероятно, а состояние смеси с равномерным распределением газовых молекул наиболее вероятно. Нельзя также представить себе, чтобы кристаллы поваренной соли, помещенные в воду, остались неизменными. Более вероятно состояние с равномерным распределением ионов натрия и хлора в воде.

Стремление к переходу в наиболее вероятное состояние характерно и для более простых систем, состоящих не из разных, а из одинаковых молекул. Так, вода может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком или газообразном. Однако наиболее вероятным, наиболее выгодным состоянием молекул воды является газообразное (вспомните стремление льда сублимироваться, а воды – испаряться). Причина этого заключается в том, что именно в газообразном состоянии каждая молекула воды может осуществлять непрерывное, хаотическое, беспорядочное перемещение относительно других молекул. В конденсированных состояниях (жидком и твердом) такая способность у молекул воды уже в значительной мере утрачена. Переход в газообразное состояние из жидкого или твердого сопровождается значительным расходом теплоты (т.е. является эндотермическим процессом). Однако такой переход самопроизвольно происходит в случае, когда газообразное состояние является при данных условиях (например, при высоких температурах) единственно возможным агрегатным состоянием (так, при $t > 100°$ С и $p < 10^5$ Па вода существует только в газообразном состоянии).



Итак, если в результате химической реакции образуется хотя бы одно газообразное вещество, эндотермическую реакцию гипотетически можно рассматривать как суммарный процесс, включающий экзотермическую реакцию образования продуктов в конденсированном состоянии и сублимацию или испарение одного из продуктов (этот эндотермический процесс и определяет знак теплового эффекта реакции в целом). Например, реакция

$$SiO_2 + 2C = 2CO_{(г)} + Si$$

несмотря на эндотермичность, протекает при высоких температурах, поскольку один из продуктов реакции – газ.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическая кинетика – один из важнейших разделов химии, задача которого – трактовка качественных и количественных изменений химического процесса, происходящих во времени. Обычно эту общую задачу подразделяют на две более конкретные:

1) *выявление механизма реакции* – установление элементарных стадий процесса и последовательности их протекания (качественные изменения);

2) *количественное описание химической реакции* – установление строгих соотношений, которые могли бы удовлетворительно предсказывать изменения количеств исходных реагентов и продуктов по мере протекания реакции.

§ 18. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Выше было сформулировано, что выявление механизма реакции – это установление элементарных этапов, по которым «шагает», развивается химический процесс при переходе от исходных веществ к конечным продуктами. Как правило, изучающие химию аккумулируют свои знания в виде уравнений химических реакций типа

$$\begin{Bmatrix} \text{исходные} \\ \text{вещества} \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} \text{конечные} \\ \text{продукты} \end{Bmatrix}$$

Однако указанные уравнения химических реакций свидетельствуют только о том, какие вещества и в каких количествах вступают в реакцию, какие образуются, но ничего не говорят о механизме реакции. В то время как для понимания основных закономерностей осуществления химических реакций ключевым является именно изучение механизма. Ведь, с одной стороны, накопление информации о механизме отдельных химических реакций позволит проводить их классификацию и будет способствовать в дальнейшем созданию общей теории осуществления того или иного типа химических реакций (как это произошло, например, с цепными химическими реакциями, с. 101). С другой стороны, выявление механизма конкретной химической реакции позволяет решать важную практическую задачу – выделение наиболее медленной элементарной стадии, которую принято называть *лимитирующей*, т. е. определяющей

скорость всего химического процесса в целом. Так, для реакции

$$3KClO \longrightarrow KClO_3 + 2KCl \qquad (1)$$

элементарными являются следующие стадии, соответствующие последовательному увеличению атомов кислорода в ионе ClO_n^{-1} (где n – 1, 2, 3):

$$2ClO^- \longrightarrow ClO_2^- + Cl^- \qquad \text{(медленная стадия)}$$
$$ClO_2^- + ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + Cl^- \qquad \text{(быстрая стадия)}$$

Естественно, что для ускорения процесса (*1*) в целом необходимо найти пути ускорения первой из двух приведенных стадий (в данном случае – лимитирующей).

В простейшем случае указанием того, что произошла смена механизма химической реакции, может служить изменение состава ее продуктов. Так, хлорноватистая кислота в зависимости от условий проведения реакции дает различные продукты:

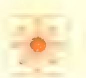
$$3HClO \xrightarrow{t} HClO_3 + 2HCl$$
$$2HClO \xrightarrow{h\nu} 2HCl + O_2$$
$$2HClO \xrightarrow{[H_2SO_4]} Cl_2O + H_2O$$

Таким образом, приведенный пример убедительно показывает, что одна и та же химическая реакция разложения протекает по-разному, в зависимости от условий ее осуществления, т.е. изменение условий приводит к изменению механизма и, следовательно, к смене состава продуктов реакции.

В более общем случае происходящий в различных условиях химический процесс может и не привести к качественной смене продуктов реакции, однако его общий механизм претерпевает некоторые видоизменения, о чем можно судить по косвенным признакам, и в первую очередь по изменению количественного соотношения продуктов реакции.

Рассматривая механизм химических реакций, следует прежде всего иметь в виду, что характер взаимодействия существенно зависит от агрегатного состояния реагентов и продуктов. Реагенты и продукты, вместе взятые, образуют так называемую *физико-химическую систему*. Совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковыми химическими составом и свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела, называют *фазой*. Например, если в стакан с водой внести кристаллы поваренной соли, то в первый момент образуется двухфазная система, которая превратится в однофазную после растворения соли. Смеси газов при нормальных условиях однофазны независимо от их природы. Жидкие системы могут быть однофазны (вода и спирт) или многофазны (вода и бензол, вода и ртуть). Системы, состоящие из одной фазы, называют *гомогенными*, а системы, содержащие несколько *фаз,* – *гетерогенными*. Соответственно этому в химии введено понятие о *гомогенных* и *гетерогенных реакциях*. Реакцию называют гомогенной, если реагенты и продукты составляют одну фазу. Это справедливо для так называемых обратимых химических реакций (с. 60):

$$H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightleftarrows 2HI_{(г)}$$



Для необратимых химических реакций гомогенной называют реакцию, когда только реагенты составляют единую фазу:

$$HCl_{(р-р)} + NaOH_{(р-р)} = NaCl_{(р-р)} + H_2O_{(ж)}$$

При гетерогенной реакции реагенты и продукты находятся в различных фазах:

$$Zn_{тв} + 2HCl_{(р-р)} = ZnCl_{2\,(р-р)} + H_{2(г)}$$

Гетерогенные реакции в зависимости от систем, в которых они реализуются, бывают следующих основных типов:

газ – жидкость (например, реакции аммиака с водой или растворами кислот)

жидкость – жидкость (например, реакция нитрования бензола)

газ – твердое (например, окисление металлов кислородом воздуха)

жидкость – твердое (например, растворение металлов в кислотах)

твердое – твердое (например, твердофазное взаимодействие смеси оксидов при повышенных температурах)

Реакции трех последних типов с участием твердых тел принято называть *топохимическими* (от греч. «топос» – *место*), так как в этом случае участки, где протекает реакция (реакционные зоны), строго зафиксированы в пространстве.

Механизм гетерогенных реакций существенно отличается от механизма гомогенных реакций прежде всего тем, что последние протекают по всему объему реакционной смеси V, в то время как гетерогенные – на межфазовой поверхности (границе) раздела S. Этот специфический механизм гетерогенных реакций часто называют *макрокинетическим механизмом*, поскольку он рассматривает особенности протекания химической реакции в целой физико-химической системе, не затрагивая молекулярного уровня процесса.

Наиболее важными примерами гетерогенных реакций, имеющими практическое значение, являются реакции кислотного растворения рудных концентратов для извлечения полезных ископаемых, реакции твердофазного взаимодействия двух или нескольких оксидов для получения материалов современной техники (ферритов, сегнето и пьезокерамики, высокотемпературных сверхпроводников и т. д.), многие реакции органических реагентов с водными растворами кислот и оснований.

Обычно гетерогенные реакции завершаются значительно позже, чем гомогенные, что связано с «объемным» механизмом развития последних. Поэтому закономерно, что для ускорения приведенных выше практически важных процессов пытаются «приблизить» механизм гетерогенной реакции к гомогенной. Для этой цели на начальном этапе реагенты гетерогенной реакции подвергают предельно возможному смешиванию, т. е. максимально «гомогенизируют» систему, повышая тем самым роль «объемного» механизма. Так, макрокинетический механизм химических реакций можно использовать для решения важных практических задач.

Что же касается микромолекулярного механизма реакций, то его установить очень сложно даже для гомогенных реакций, так как реакция протекает, как правило, в несколько стадий, что, естественно, «маскируется» уравнением химической реакции, описывающим в подавляющем большинстве случаев некий суммарный процесс.

Определение механизма химической реакции является специальной

задачей химической кинетики, которую решают, используя современные физико-химические методы исследования. В связи с этим в химической кинетике введено понятие о *простой реакции* – реакции, которая реализуется одними и теми же элементарными актами. Условно можно сказать, что в этом случае элементарный акт отражен уравнением химической реакции. Примерами простых реакций могут служить реакции переноса одного электрона между двумя различными ионами в растворе, например:

$$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + Fe^{3+}$$

Все наши дальнейшие рассуждения, кроме особо оговоренных случаев, будут относиться к простым реакциям.

10. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Основным понятием в химической кинетике является понятие о *скорости реакции*: скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Если при неизменных объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от c_1 до c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2, то в соответствии с определением скорость реакции за данный промежуток времени равна:

$$v = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Знак «–» в правой части уравнения появляется по следующей причине. По мере протекания реакции ($t_2 - t_1 > 0$) концентрация реагентов убывает, следовательно, $c_2 - c_1 < 0$, а так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить знак «–».

Обратите внимание на то, что скорость реакции можно измерять по изменению концентрации любого из реагентов или продуктов, но численное значение скорости зависит от этого выбора, например:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Для этой реакции связывание 1 моль N_2 с 3 моль H_2 сопровождается появлением 2 моль NH_3. Поэтому значения скорости реакции, рассчитанные на изменение концентраций N_2, H_2 или NH_3, неодинаковы, но связаны между собой соотношением 1 : 3 : 2.

Отметим, что для реакций, протекающих в растворах, концентрации реагентов выражают в молях на 1 л (моль/л), а скорость реакции – в молях на 1 л за 1 с (моль/л·с).

Как же можно проследить за скоростью протекания реакции? В простейшем случае для реакции, протекающей в растворе, это можно сделать непосредственно, измеряя концентрацию реагентов или продуктов через определенные промежутки времени. Иногда о скорости взаимодействия судят по изменению других свойств системы, если эти свойства изменяются пропорционально концентрации, например изменение:

а) окраски: $N_2O_{4(г)} \rightleftarrows 2NO_{2г}$

б) объема: $N_2O_{5(тв)} \rightleftarrows 2NO_{2(г)} + {}^1/_2O_2$

в) давления: $H_2O_{2(ж)} \rightleftarrows H_2O_{(ж)} + {}^1/_2O_2$
г) массы твердого продукта: $CaCO_3 = CaO + CO_2$ и т. п.

Как уже указывалось (с. 54), скорость химической реакции зависит от многих факторов, включая природу реагентов, концентрацию реагирующих веществ и температуру, наличие катализаторов, состояние кристаллической решетки твердых реагентов и продуктов, если такие имеются в системе. Рассмотрим эти факторы.

Влияние природы реагентов на скорость взаимодействия можно иллюстрировать, сравнивая две реакции:

$$Cr^{2+}_{(р-р)} + Fe^{3+}_{(р-р)} = Fe^{2+}_{(р-р)} + Cr^{3+}_{(р-р)}$$

$$3Fe^{2+}_{(р-р)} + NO^-_{3\,(р-р)} + 4H^+_{(р-р)} = 3Fe^{3+}_{(р-р)} + NO_{(г)} + 2H_2O$$

Первая реакция протекает очень быстро, тогда как вторая имеет более низкую скорость. Это и неудивительно, если, учесть, что в первом случае во взаимодействии участвуют только два иона, которые обмениваются электроном, а во втором случае в реакции участвуют три иона Fe^{2+} и ион NO^-_3, причем взаимодействие приводит к разрыву связей в ионе NO^-_3.

Влияние концентрации реагентов может быть объяснено на основе представлений, согласно которым химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц реагирующих веществ. Увеличение числа частиц в данном объеме приводит к более частым их столкновениям, т.е. к увеличению скорости реакции. Если при химическом взаимодействии сталкиваются частицы нескольких видов, то число таких столкновений пропорционально произведению концентраций этих частиц.

Влияние концентрации реагентов на скорость химического взаимодействия выражается основным законом химической кинетики – *законом действующих масс*.

Скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Скорость простой реакции A + B = AB равна:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B \qquad (2)$$

Скорость простой реакции A + B + C = ABC равна:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C \qquad (3)$$

В более общем случае для скорости простой реакции имеем:

$$aA + bB = dD$$

$$v = k \cdot c^a{}_A \cdot c^b{}_B \qquad (4)$$

Уравнения (*2*)–(*4*) называют *кинетическими уравнениями* химической реакции, в которых k – константа или константа *скорости*.

Физический смысл константы скорости можно установить, если принять, что $c_A = c_B = 1$ моль/л. Тогда $k = v$, т.е. константа скорости численно равна скорости, с которой реагируют вещества при их концентрации (или произведении концентраций), равной единице.

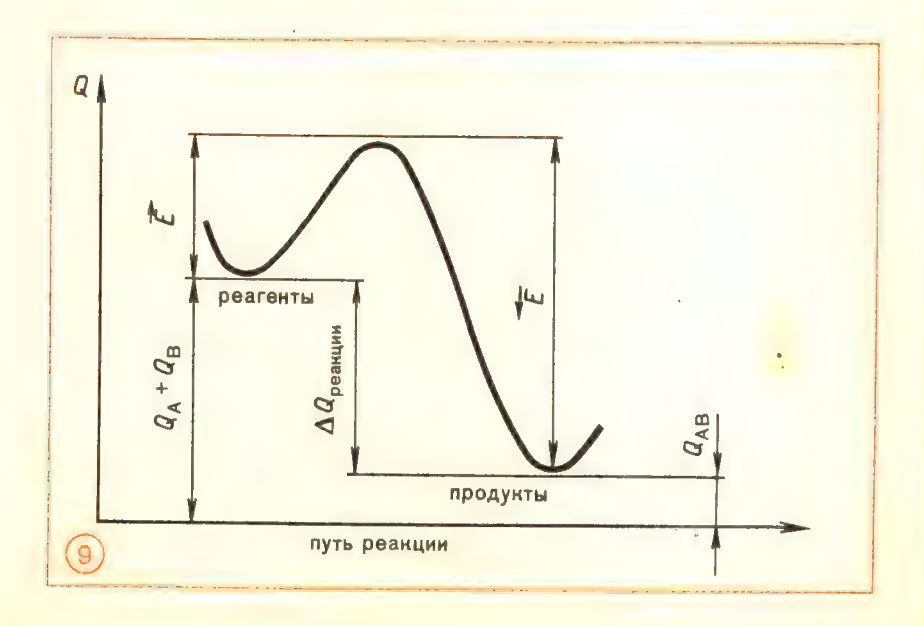
Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, выражаемая основным законом химической кинетики, распространяется на газовые смеси и растворы, но она неприменима к реакциям с участием

твердых фаз. В последнем случае реакция развивается не во всем объеме системы, а лишь на границе раздела реагентов (эти различия гомогенной и гетерогенной реакций были рассмотрены при сопоставлении их механизмов, с. 52).

Для реакций с участием твердых веществ скорость взаимодействия очень чувствительна к степени смешения реагентов и состоянию их кристаллической решетки, так как любые нарушения в этой решетке вызывают увеличение реакционной способности твердых тел.

Многочисленные опыты показывают, что *при повышении температуры скорость большинства химических реакций существенно увеличивается, причем для реакций в гомогенных системах при нагревании на каждые десять градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза* (правило Вант-Гоффа). Иначе говоря, при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии. Как объяснить столь высокую температурную чувствительность скорости реакции? С первого взгляда может показаться, что она связана с увеличением числа молекулярных столкновений. Однако это не так. Согласно расчетам общее число столкновений молекул при повышении температуры на десять градусов возрастает только на 1,6%, а число прореагировавших молекул возрастает на 200–400%.

Чтобы объяснить наблюдаемые расхождения, С. Аррениус предположил, что влияние температуры сводится главным образом к увеличению числа активных молекул, т. е. молекул, столкновение которых приводит к образованию продукта (эффективные столкновения). Согласно С. Аррениусу, доля эффективных столкновений, равная отношению их числа ($n_{эфф}$) к общему числу столкновений (n), изменяется с температурой:



$$\alpha = \frac{n_{эфф}}{n} = e^{-E/RT}$$

В этом уравнении фигурирует величина E, имеющая размерность энергии (Дж/моль) и названная *энергией активации*, R – молярная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К). *Энергия активации* – это та энергия, которой должны обладать молекулы для эффективного столкновения. Естественно, что она в большинстве случаев больше, чем средняя энергия молекул.

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции A + B = AB иллюстрируется схемой ⑨. Сама энергия активации обусловлена энергетическим барьером, который следует преодолеть сталкивающимся молекулам в прямом ($\overrightarrow{E}$) или обратном ($\overleftarrow{E}$) направлениях, прежде чем произойдет перераспределение связей.

§ 20. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Одно из наиболее эффективных средств воздействия на скорость химических реакций – использование катализаторов. Как вы уже знаете из школьного курса химии, *катализаторы* – это вещества, которые изменяют скорость реакции, а сами к концу процесса остаются неизменными как по составу, так и по массе. Иначе говоря, в момент самой реакции катализатор активно участвует в химическом процессе, как и реагенты. Но к концу реакции между ними возникает принципиальное отличие – реагенты изменяют свой химический состав, превращаясь в продукты, а катализатор выделяется в первоначальном виде. Чаще всего роль катализатора заключается в увеличении скорости реакции, хотя некоторые катализаторы не ускоряют, а замедляют процесс. Явление ускорения химических реакций благодаря присутствию катализаторов носит название *катализа*, а замедления – *ингибирования*.

Катализ – очень важный раздел химии и химической технологии. С некоторыми катализаторами вы ознакомитесь, изучая химию азота и серы (с. 110, 116). Здесь мы опишем лишь один очень эффектный опыт, иллюстрирующий роль катализатора.

Если в открытую колбу, содержащую концентрированный водный раствор аммиака, поместить предварительно нагретую платиновую проволоку, то она раскаляется и длительное время находится в состоянии красного каления. Но откуда тогда берется энергия, поддерживающая высокую температуру платины? Все объясняется просто. В присутствии платины аммиак взаимодействует с кислородом воздуха, реакция является сильно экзотермической (ΔQ = 906 кДж/моль):

$$4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$$

Пока идет реакция, инициированная платиной, выделяющаяся теплота поддерживает высокую температуру катализатора.

Существуют два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном катализе* реагенты, продукты и катализатор составляют одну фазу (газовую или жидкую). В этом случае отсутствует поверхность раздела между катализатором и реагентами.

Особым случаем катализа является так называемый *автокатализ*.

Смысл его заключается в том, что процесс ускоряется одним из продуктов реакции. Примером может служить следующий процесс, происходящий в водном растворе:

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

При смешении растворов перманганата калия и сульфита калия малиново-красная окраска смеси сначала остается неизменной и лишь потом начинает изменяться, причем со все нарастающей скоростью. Процесс ускоряется ионами Mn^{2+}. Если их ввести в систему с самого начала, реакция совершается намного быстрее и не с нарастающей, а с убывающей скоростью.

Многие реакции в растворах ускоряются ионами гидроксония H_3O^+ (в кислой среде) и ионами OH^- (в щелочной). К ним относят гидролиз крахмала, омыление эфиров, гидролиз сахарозы и др. Иногда катализирующее действие в растворах оказывают ионы NH_4^+, HCO_3^-, CH_3COO^-, сильно ускоряющие некоторые реакции с участием органических молекул.

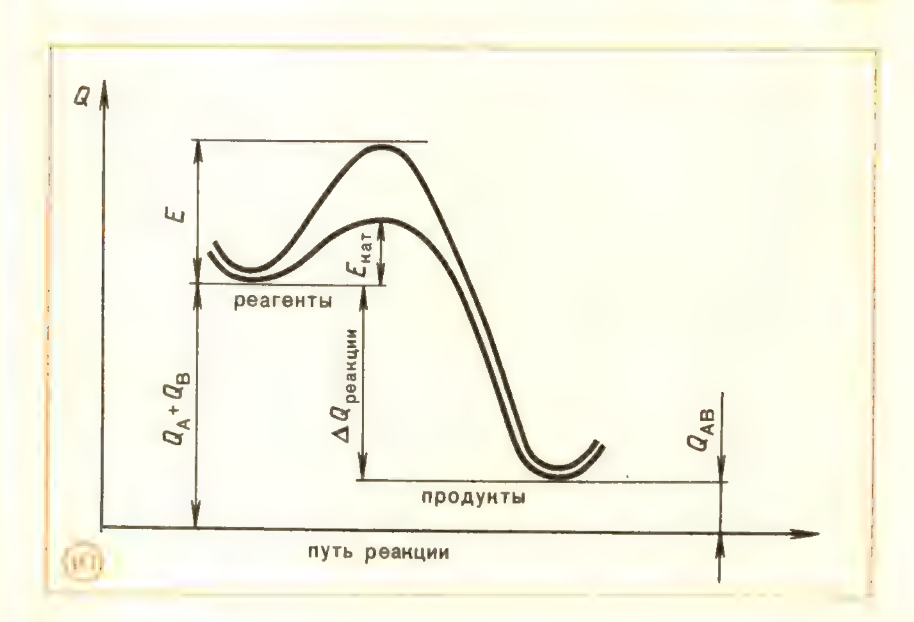
Особенность *гетерогенного катализа* состоит в том, что катализаторы (обычно твердые вещества) находятся в ином фазовом состоянии, чем реагенты и продукты реакции. Реакция развивается на поверхности твердого тела, которая всегда имеет много дефектов, в том числе свободные электронные пары, не участвующие в образовании связи. Молекулы реагентов легко взаимодействуют с этими электронами и благодаря образующимся связям удерживаются на поверхности катализатора. В результате некоторые связи внутри адсорбированных молекул настолько ослабевают, что молекулы либо разрушаются, либо превращаются в активные радикалы. Каталитическая активность твердого вещества тем выше, чем лучше реагенты адсорбируются на его поверхности и чем слабее продукты реакции удерживаются ею. При этом важно, чтобы, изменяя энергетическое состояние молекул реагента, катализатор сам не образовывал с ними прочных химических связей.

Энергетические особенности описанного механизма каталитического процесса можно проиллюстрировать схемой ⑩, из которой видно, что энергия активации этого процесса меньше энергии активации некаталитического. При этом необходимо отметить, что выполнение условия $E > E_{кат}$ справедливо не только для катализа, но и для ингибирования. Другими словами, замедление ингибируемой реакции также связано не с возрастанием, а со снижением энергии активации лимитирующей стадии процесса. Поясним это на таком примере. Ингибируемые реакции являются, как правило, сложными, разветвленными химическими процессами. Ниже приведена простейшая схема такого процесса:

$$\begin{array}{l} A \;\; E_2 \qquad\quad E_1 \\ \downarrow \;\; \nwarrow C \longrightarrow D \qquad E_1 < E_2 \\ B \;\; \nearrow \end{array}$$

Из этой схемы видно, что на первой элементарной стадии из реагента A образуется полупродукт B, который в свою очередь дает новый полупродукт C. У последнего существуют две возможности: либо превратиться в продукт реакции D или, как видно из схемы, регенерировать исходное вещество A.

Учитывая энергетическое условие $E_1 < E_2$, приходим к выводу, что



без ингибирования данная химическая реакция будет протекать по схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D$$

При ингибировании же предпочтение следует отдать схеме:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow A$$

Это означает, что при ингибировании энергия активации элементарной стадии $C \rightarrow A$ стала меньше энергии активации элементарного процесса $C \rightarrow D$: $E_1 > E_{2_{кат}}$.

В заключение этого раздела отметим, что согласно современным воззрениям каталитическая активность твердого тела обусловлена не всей поверхностью, а лишь отдельными ее частями, называемыми *активными центрами*. Их природа пока точно не установлена. Как правило, твердый катализатор стремятся получать с максимально большой поверхностью. Однако площадь ее сама по себе еще не определяет эффективности катализатора. Более важно состояние поверхности, т.е. число активных центров на единицу поверхности.

§ 21. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

До сих пор мы рассматривали химические реакции, условно полагая, что они идут до конца, т.е. реагенты полностью превращаются в продукты реакции. В действительности же такое положение справедливо лишь для некоторых реакций, называемых *необратимыми*. Примером необратимых реакций могут служить реакции термического разложения, реакции в растворах, сопровождающиеся образованием газообразного или труднорастворимого продукта, и др.:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$



$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Большинство химических процессов является *обратимыми*, и по мере их протекания в системе создаются условия для противоположных изменений. Например, если смесь водорода и иода нагревать при 410° С в закрытом сосуде, то лишь 78% исходных реагентов превращаются в иодоводород. При тех же условиях чистый иодоводород распадается на водород и иод, но не полностью, а лишь на 22%. Как в первом, так и во втором случае устанавливается состояние, которое при данной температуре характеризуется вполне определенным соотношением участников реакции. Строго говоря, необратимых реакций нет, и любой из процессов, рассмотренных как необратимый, может быть превращен в обратимый. Например, разложение карбоната кальция – реакция необратимая, если осуществляется в открытой системе, т. е. в системе, в которой возможно удаление оксида углерода (IV) из сферы реакции. Но при осуществлении той же реакции в замкнутой системе процесс диссоциации карбоната кальция идет не полностью, а лишь до тех пор, пока в системе не установится вполне определенное давление газа, препятствующее дальнейшей диссоциации.

Рассмотрим более подробно процессы, протекающие в обратимых системах. В качестве примера возьмем некоторую простую реакцию:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

Если система первоначально состоит из чистых реагентов, то согласно основному закону химической кинетики (с. 55) скорость взаимодействия выражается соотношением:

$$v_1 = k_1 c^a_{\mathrm{A}} c^b_{\mathrm{B}}$$

По мере химического превращения концентрации веществ А и В уменьшаются и, следовательно, скорость прямой реакции понижается. Вместе с тем появление в системе продуктов означает возможность протекания обратной реакции, скорость которой $v_2 = \boldsymbol{k}_2 \boldsymbol{c}^c_{\mathrm{C}} \boldsymbol{c}^d_{\mathrm{D}}$ непрерывно возрастает.

Рано или поздно будет достигнуто состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций сравняются. Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*. Концентрации реагентов и продуктов, отвечающие состоянию равновесия, называют *равновесными* и обозначают символами: [A], [B], [C] и [D].

Так как в состоянии равновесия $v_1 = v_2$, то $k_1 [\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b = k_2 [\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d$. Следовательно,

$$K_{\mathrm{p}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b} \qquad (5)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций является также постоянной величиной, получившей название *константы химического равновесия*. Подобно константам скорости прямой и обратной реакций, константа химического равновесия тоже зависит от температуры. Уравнение (*5*) является математическим выражением *закона действующих масс* при химическом равновесии.

Отношение произведений равновесных концентраций веществ правой и левой частей уравнения, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, представляет постоянную величину независимо от тех условий, при которых осуществляется реакция, если только температура остается постоянной.

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях может сохраняться сколь угодно долго. В действительности уже реальные системы обычно испытывают различные воздействия (изменение температуры, давления или концентрации реагентов), выводящие систему из состояния равновесия. Как только в системе нарушается равновесие, скорости прямой и обратной реакций становятся неодинаковыми и в системе преимущественно протекает процесс, который опять приводит ее к состоянию равновесия, но уже отвечающему новым условиям. Изменения, происходящие в равновесной системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия—*принципом Ле Шателье.*

Внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Итак, внешнее воздействие на систему изменяет соотношение между скоростями прямого и обратного процессов, благоприятствуя тому из них, который противодействует внешнему влиянию.

Принцип Ле Шателье универсален, так как применим не только к чисто химическим процессам, но и к физико-химическим явлениям, таким, как кристаллизация, растворение, кипение, фазовые превращения в твердых телах. Рассмотрим применение принципа Ле Шателье к различным типам воздействия.

Влияние изменения температуры. При повышении температуры ускоряются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Как правило, эндотермический процесс ускоряется в большей степени, чем экзотермический. При понижении температуры в системе из двух реакций быстрее протекает экзотермическая. Следовательно, для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать и значение теплового эффекта реакции. Чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее влияние температуры.

Влияние изменения давления. При повышении давления равновесие реакции смещается в направлении образования веществ, занимающих меньший объем, и, наоборот, понижение давления способствует процессу, сопровождающемуся увеличением объема.

В реакции синтеза аммиака из азота и водорода повышение давления способствует накоплению аммиака, так как при реакции из каждых четырех молей газа (1 моль N_2 и 3 моль H_2) образуются два моля газа (NH_3). При этом объем газа уменьшается вдвое.

Влияние изменения концентрации. Если к системе, находящейся в состоянии равновесия, прибавлять дополнительные количества одного из веществ, участвующих в реакции, то скорости прямого и обратного процессов изменятся, но таким образом, что система снова придет в состояние равновесия. В этом новом состоянии концентрации всех веществ будут отличаться от первоначальных, но соотношение между ними (определяемое константой равновесия) останется прежним. Иначе говоря, в равновесной системе нельзя изменить концентрацию только одного из веществ, не вызывая изменений концентраций всех остальных.

В соответствии с принципом Ле Шателье в системе развивается процесс, уменьшающий концентрацию дополнительно вводимого вещества.

ХИМИЯ РАСТВОРОВ

§ 22. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Наиболее распространенными физико-химическими системами, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, являются *растворы*. Самая характерная особенность раствора, называемого *истинным*, состоит в том, что *растворенное вещество* находится в виде атомов, ионов или молекул, равномерно окруженных атомами, ионами или молекулами *растворителя*. Иначе говоря, истинные растворы однофазны, т. е. в них отсутствует граница раздела между растворителем и растворенным веществом. Растворы могут существовать в любом из агрегатных состояний: газообразном, жидком или твердом. Например, воздух можно рассматривать как раствор кислорода и других газов (углекислый газ, благородные газы) в азоте. Морская вода – это водный раствор различных солей в воде. Металлические сплавы – *твердые растворы* одних металлов в других.

Итак, любой раствор состоит, как минимум, из двух индивидуальных веществ, одно из которых считают растворителем, а другое – растворенным веществом. Однако такое деление очень условно, а для веществ, смешивающихся в любых соотношениях (вода – ацетон, золото – серебро), лишено смысла.

Способность к образованию растворов выражена в различной степени у различных индивидуальных веществ. Одни вещества способны растворяться друг в друге неограниченно (вода и спирт), другие – лишь в ограниченных количествах (поваренная соль в воде).

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре уже больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*, а раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества,– *ненасыщенным*.

Отношение массы вещества, образующего насыщенный раствор при данной температуре, к объему растворителя называют *растворимостью* этого вещества или *коэффициентом растворимости*.

Растворимость веществ существенно зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления. Причины различной растворимости веществ пока не выяснены, хотя их связывают с характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Например, известно, что молекулярные кристаллы, структурными единицами которых являются молекулы с ковалентным неполярным типом связи (сера и др.), практически нерастворимы в воде, так как энергия разрушения кристаллической решетки настолько велика, что не может быть компенсирована теплотой сольватации, которая очень мала.

Еще до обоснования теории растворов опытным путем было установлено правило, согласно которому подобное растворяется в подобном. Так, вещества с ионным (соли, щелочи) или полярным (спирты, альде-

гиды) типом связи хорошо растворимы в полярных растворителях, в первую очередь в воде. Метиловый, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. По мере дальнейшего увеличения углеводородного радикала в молекуле R—OH происходит уменьшение полярности O—H-связи и растворимость спиртов в воде и воды в спиртах понижается. И наоборот, растворимость кислорода в бензоле на порядок выше, чем в воде, так как их молекулы (O_2 и C_6H_6) неполярны. Вместе с тем аммиак, молекулы которого полярны, намного лучше растворяется в воде, чем в неполярных органических растворителях. По растворимости веществ получен большой экспериментальный материал, который всегда можно найти в специальных справочниках.

Для подавляющего большинства твердых тел растворимость в воде увеличивается с повышением температуры. Если раствор, насыщенный при нагревании, осторожно охладить до комнатной температуры так, чтобы не выделялись кристаллы соли, то образуется *пересыщенный раствор*. Таким образом, пересыщенным называют раствор, в котором при данной температуре содержится большее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе. Пересыщенный раствор нестабилен, и при изменении условий (например, энергичное встряхивание или внесение кристаллика соли – затравки для кристаллизации) образуется насыщенный раствор и кристаллы соли, содержащейся в избытке.

В отличие от большинства твердых тел растворимость газов в воде с повышением температуры уменьшается, что обусловлено непрочностью связи между молекулами растворенного газа и растворителя.

Другой важной закономерностью, описывающей растворимость газа в жидкостях, является закон Генри:

Растворимость газа прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

Эта закономерность выражается формулой $x = kp$, где x – молярная доля растворенного вещества, p – давление, k – постоянная величина.

§ 24. Способы выражения концентрации растворов

Молярная концентрация. Для количественной характеристики растворов используется понятие *концентрации* – величина, характеризующая число частиц, отнесенное к единице объема. В химии концентрацию обычно измеряют не числом частиц, а числом молей в единице объема. Чаще всего используют *молярную концентрацию* – число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Например, раствор, содержащий 49 г серной кислоты в 1 л, имеет концентрацию 0,5 моль/л, так как молярная масса этой кислоты равна 98 г/моль.

Моляльность. В теории растворов удобно использовать также понятие моляльности, которая выражается числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Для разбавленных водных растворов численные значения моляльности и молярной концентрации совпадают (плотность разбавленных растворов близка к единице).

Массовая и молярная доли. Для различных практических расчетов в химии широко используются внесистемные единицы, характеризующие концентрацию раствора,– массовая и молярная доли.

Отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора называют *массовой долей* растворенного вещества.

Массовую долю обычно выражают в долях единицы. Не следует смешивать растворимость веществ и массовую долю растворенного вещества. *Растворимость* вещества показывает, сколько вещества в граммах может раствориться в 1 л воды или сколько вещества в граммах может раствориться в 100 г растворителя. Единицами растворимости являются грамм на литр (г/л) или грамм на 100 г растворителя. Массовая доля растворенного вещества показывает долю этого вещества, содержащегося в растворе. Она выражается только числом.

Например, для сплава Вуда, содержащего 4 мас. ч. Bi, 2 мас. ч. Pb, 1 мас. ч. Sn и 1 мас. ч. Cd, массовая доля компонентов раствора соответственно равна 0,50; 0,25; 0,125 и 0,125 (4 : 8, 2 : 8, 1 : 8 и 1 : 8).

Молярная доля – отношение числа молей данного вещества в растворе к общему числу молей веществ (в общем случае число компонентов раствора $i \geqslant 2$), образующих раствор:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i},$$

где x_i и n_i – молярная доля и число молей i-го компонента, Σn_i – общее число молей.

Например, для сплава Вуда, содержащего 1,00 моль Bi, 0,50 моль Pb, 0,44 моль Sn и 0,46 моль Cd, молярная доля последнего равна 0,192 (0,46 : 2,40).

Нормальность. Под нормальностью раствора понимают число эквивалентов вещества, растворенного в 1 л раствора. Если в 1 л раствора содержится 1,0; 0,1 или 0,01 эквивалентной массы растворенного вещества, то раствор называют соответственно нормальным, децинормальным или сантинормальным. Например, раствор, содержащий 4,0 г гидроксида натрия в 1 л воды, является децинормальным, так как он содержит 0,1 эквивалентной массы NaOH (40 г).

Разумеется, различные способы выражения концентрации связаны между собой, что позволяет в каждом конкретном случае осуществлять переход от одного способа к другому (табл. 15). Например, если необходимо определить нормальность раствора NaCl с массовой долей w в воде, то в общем виде задачу следует решать следующим образом. Учитывая, что 100 г раствора содержит $100w$ г NaCl, а для определения нормальности необходимо знание числа эквивалентов вещества, растворенного в определенном объеме раствора, получаем пропорцию:

$100w/M_э$ эквивалентов NaCl содержится в $100/\rho$ мл раствора
N эквивалентов NaCl » в 1000 мл раствора,

где $M_э$ – эквивалент NaCl, ρ – плотность раствора.

Решение пропорции дает:

$$N = \frac{10^3 \cdot w \cdot \rho}{M_э} \qquad (6)$$

Решения, аналогичные уравнению (*6*), могут быть получены для всех случаев, приведенных в таблице 15. Рекомендуем проделать эти пересчеты самостоятельно, задавая исходные условия аналогично тому, как это было сделано в рассмотренном выше примере.

Таблица 15. **Пересчет различных методов оценки содержания растворенного вещества**

Метод оценки	w	c_M, моль/л	N, экв/л	m, моль 1000 (растворителя)
Массовая доля, w	$w = w$	$w = \frac{c_M \cdot M_r}{10^3 \rho}$	$w = \frac{N \cdot M_э}{10^3 \rho}$	$w = \frac{mM_r}{mM_r + 1000}$
Молярная концентрация, c_M	$c_{M_r} = \frac{10^3 \rho w}{M_r}$	$c_{M_r} = c_{M_r}$	$c_{M_r} = \frac{N}{n}$	$c_{M_r} = \frac{1000 \rho m}{mM_r + 1000}$
Нормальность, N	$N = \frac{10^3 \rho w}{M_э}$	$N = c_{M_r} \cdot n$	$N = N$	$N = \frac{1000 \rho \cdot mn}{mM_r + 1000}$
Моляльность, m	$m = \frac{10^3 w}{M_r(1 - w)}$	$m = \frac{c_M}{\rho - c_{M_r} \frac{M_r}{1000}}$	$m = \frac{N}{\rho \cdot n - N \frac{M_r}{1000}}$	$m = m$

В таблице использованы следующие обозначения: M_r – относительная молекулярная масса растворенного вещества; $M_э$ – относительная эквивалентная масса растворенного вещества; n число эквивалентных масс, содержащееся в молекулярной массе растворенного вещества; ρ – плотность раствора

3 Зак. 4085 Ю. Д. Третьяков



§ 24. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Процесс образования растворов самопроизволен. Любое чистое вещество самопроизвольно загрязняется за счет поглощения примесей из окружающей среды. Есть несколько причин, объясняющих самопроизвольность процесса растворения. Одна из них – химическое взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя с образованием так называемых сольватов (гидратов, если растворителем является вода). Иногда гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении его из раствора входит в состав кристаллов, образуя *кристаллогидраты*.

Как правило, сольваты менее прочны, чем обычные химические соединения. Однако в ряде случаев тепловой эффект сольватации $\Delta H_{(c)}$ превышает теплоту разрушения кристаллической решетки растворяемого вещества на отдельные частицы ($\Delta H_{(p)}$). Тогда растворение сопровождается выделением теплоты:

$$\Delta H_{(p-p)} = \Delta H_{(c)} + \Delta H_{(p)} < 0$$

Представления об определяющей роли явления сольватации при растворении веществ лежат в основе *химической теории растворов*, разработанной Д. И. Менделеевым.

Опыт показывает, что растворение многих веществ сопровождается не выделением, а поглощением теплоты, т. е. на разрушение кристаллической решетки затрачивается больше энергии, чем выделяется при образовании сольватов (с. 67). Главной причиной самопроизвольности процессов растворения является увеличение степени беспорядка системы при переходе от состояния чистых веществ к состоянию раствора.

Итак, вещества, находящиеся в чистом состоянии, самопроизвольно стремятся перейти в состояние раствора.

Обширные исследования свойств растворов, предпринятые около 100 лет назад, привели к созданию так называемой *физической теории растворов*. В основу ее была положена аналогия между растворами и смесями газов. Иначе говоря, допускалось, что молекулы растворенного вещества и растворителя в известной мере индифферентны (безразличны) по отношению друг к другу. Такая ситуация возможна, если энергия взаимодействия разнородных частиц в растворе мала и равна энергии взаимодействия однородных частиц. Физическая теория растворов является как бы антиподом химической теории Д. И. Менделеева. И хотя, как мы знаем, химическим взаимодействием молекул растворителя и растворенного вещества пренебрегать нельзя, количественные закономерности, лежащие в основе физической теории, сыграли важную роль в химии растворов. Разработанная физическая теория хорошо описывала поведение растворов *неэлектролитов* – веществ, растворы которых не проводили электрический ток. Однако все попытки применения найденных количественных закономерностей для оценки поведения растворов *электролитов* – веществ, растворы которых проводят электрический ток, не увенчались успехом.

Согласно физической теории изменение таких важных характеристик растворов, как температура замерзания, температура кипения и давление пара, обусловлено исключительно числом частиц растворенного вещества. Значительные расхождения, существовавшие между экспери-

11

ментальными и рассчитанными характеристиками для растворов электролитов, удалось устранить, допустив, что при их растворении образуется большее число частиц, чем при растворении эквимолярных количеств неэлектролитов. Эту смелую гипотезу, которая логически объясняла загадочное поведение растворов электролитов, выдвинул в 1883 г. молодой шведский ученый С. Аррениус. Так как при растворении электролитов раствор приобретает способность проводить электрический ток, то логично допустить, как это и сделал шведский ученый, что возникающие при растворении частицы несут электрический заряд. Все это дало С. Аррениусу основание предположить, что электролит переходит в раствор, образуя из каждой молекулы несколько (в простейшем случае две) заряженных частиц. Так как в целом раствор остается электронейтральным, то одни из этих частиц должны нести положительный, а другие – отрицательный заряд.

Идеи С. Аррениуса, составившие основу *теории электролитической диссоциации*, были встречены в штыки крупнейшими учеными того времени, и прошло немало лет, прежде чем они завоевали полное признание. За исследования в области электролитов С. Аррениус в 1903 г. был удостоен Нобелевской премии.

Механизм электролитической диссоциации – распада молекул или кристаллов растворяемого вещества на ионы под влиянием молекул растворителя – был понят несколько позднее, благодаря исследованиям различных ученых, в том числе русских В. А. Кистяковского и И. А. Каблукова. Согласно современным воззрениям, такой распад является результатом взаимодействия полярных молекул растворителя, например воды, с молекулами или кристаллической решеткой растворяемого вещества. Молекулы растворителя атакуют кристаллическую решетку, разрушая ее и переводя составные части решетки (ионы) в раствор в форме *сольватированных* (гидратированных) заряженных частиц (11). Окружающие эти ионы полярные молекулы растворителя ориентированы в соответствии с зарядом ионов. Растворение электролита в известной мере упорядочивает молекулы растворителя. Естественно предположить, что эта способность к упорядочению молекул растворителя у многозарядных ионов выражена сильнее, чем у однозарядных. В этом и нужно искать причину того, что соли, содержащие многозарядные ионы, плохо растворимы (в ряде случаев практически нерастворимы) в воде. Например, хлорид бария растворим хорошо, а сульфат бария очень плохо. Следовательно, влияние растворенного



вещества и растворителя является обоюдным: полярные молекулы растворителя разрушают кристаллическую решетку растворяемого вещества на отдельные ионы, а эти ионы, переходя в раствор, вызывают изменение растворителя, заставляя его молекулы упорядочиваться. Кроме того, сольватированные ионы растворенного вещества не индифферентны по отношению друг к другу. Противоположно заряженные ионы имеют тенденцию притягиваться силами электростатического взаимодействия, образуя нейтральные молекулы или нейтральные группы молекул. Разумеется, в реальном растворе всегда присутствуют как отдельные сольватированные ионы, так и нейтральные молекулы.

Действие растворителя на растворенное вещество настолько велико, что может вызывать электролитическую диссоциацию веществ, не обладающих ионным типом связи. Например, полярные молекулы хлороводорода, растворяясь в воде, разрываются ее молекулами на ионы. При растворении хлороводорода в бензоле, являющемся менее полярным растворителем, чем вода, диссоциации молекул не происходит. Поэтому раствор хлороводорода (кислота) в воде проводит электрический ток, а в бензоле нет.

Все электролиты условно делят на три группы. К *сильным электролитам* относят вещества, которые практически полностью диссоциируют на ионы: HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HI, KOH, $NaOH$ и почти все соли. К *слабым электролитам* относят вещества, диссоциирующие на ионы в незначительной степени: H_3BO_3, CH_3COOH, HCN, H_2S и некоторые другие. У слабых электролитов бо́льшая часть растворенного вещества находится в форме молекул. Наконец, существует относительно небольшая группа электролитов, которые принято называть *электролитами средней силы*. К ним относят такие вещества, в растворах которых число диссоциирующих молекул примерно равно числу молекул, не подвергающихся диссоциации: H_2SO_3, HNO_2, H_3PO_4 и т. д. При решении тех или иных химических задач наиболее часто приходится использовать представления о поведении двух групп электролитов - сильных и слабых.

Для более строгой, количественной характеристики состояния растворенного вещества в растворах вводится понятие о степени диссоциации.

Степень электролитической диссоциации α – число, показывающее, какая часть молекул электролита находится в растворе в виде ионов.

Согласно этому определению

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}}$$

Очевидно, во всех растворах неэлектролитов, где диссоциация на ионы полностью отсутствует, $\alpha = 0$, а в растворах, в которых все растворенное вещество присутствует в форме ионов (полная диссоциация), $\alpha = 1$. Очень часто для растворов средней и высокой концентраций ($c \approx 5{,}0\% \ldots c = 10{,}0\%$) считают, что слабые электролиты характеризуются $\alpha \leqslant 0{,}03$, а сильные – $\alpha \geqslant 0{,}30$. Электролиты средней силы характеризуются промежуточными значениями степени диссоциации: $0{,}03 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}30$. Однако необходимо отметить, что предложенная классификация является в значительной степени условной (особенно в случае слабых электролитов и электролитов средней силы). Это объясняется следующим. Степень диссоциации в общем случае зависит от природы

электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора. Для растворов, образованных одними и теми же компонентами (растворителем и растворенным веществом), наибольший интерес представляет зависимость степени диссоциации от концентрации раствора. Для слабых электролитов типа H^+B^- (кислота) или A^+OH^- (основание) степень диссоциации α и концентрация раствора c связаны зависимостью:

$$K_i = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}, \tag{7}$$

где K_i – константа, характеризующая способность того или иного слабого электролита к диссоциации.

При малых значениях α (для слабых электролитов $\alpha \leqslant 0{,}03$) разность $1 - \alpha$ приблизительно равна 1. Тогда из уравнения (*7*) можно получить:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_i}{c}}, \tag{8}$$

что является математическим выражением *закона разведения Оствальда* (В. Оствальд – немецкий физикохимик, за исследования в области теории растворов, химической кинетики и равновесий в 1909 г. он был удостоен Нобелевской премии):

Степень диссоциации слабого электролита в растворе тем выше, чем более разбавлен раствор.

Так, степень диссоциации уксусной кислоты в ее водных растворах изменяется при разбавлении следующим образом:

c_M, моль/л	$\omega \cdot 10^{-2}$	α, %
1	6	0,4
0,1	0,6	1,3
10^{-2}	$6 \cdot 10^{-2}$	4,2
10^{-3}	$6 \cdot 10^{-3}$	12,6*
10^{-4}	$6 \cdot 10^{-4}$	34,3*
10^{-5}	$6 \cdot 10^{-5}$	71,5*

* Степень диссоциации рассчитывали по уравнению (*7*), так как значением α в разности $1 - \alpha$ пренебрегать нельзя; для c_M, равной $1 \ldots 10^{-2}$ *M*, значение α оценивали по уравнению (*8*).

Из приведенных данных видно, что в бесконечно разбавленных растворах степень диссоциации любого (*даже слабого!*) электролита равна 1.

Поэтому необходимо помнить, что классификационные границы, введенные для деления электролитов на сильные и слабые, а также на электролиты средней силы ($\alpha_1 = 0{,}03$ и $\alpha_2 = 0{,}30$), условны и справедливы для растворов определенной концентрации(5,0 ... 10,0%). По тем же причинам электролит средней силы – сернистая кислота (при $c \approx 10{,}0\%$ $\alpha < 0{,}3$) в разбавленных растворах (0,1 экв/л $\approx 0{,}41\%$) «попадает» в соответствии с введенной классификацией в группу сильных электролитов, так как $\alpha_{H_2SO_3} > 0{,}3$ (табл. 16).



Таблица 16. **Степень электролитической диссоциации электролитов в 0,1 экв/л растворе при 18 °С (для сильных электролитов – кажущаяся)**

Название электролита	Ионы, образующиеся при диссоциации		Степень диссоциации, %
	катионы	анионы	
Кислоты			
Азотная	H^+	NO_3^-	92
Соляная	H^+	Cl^-	92
Серная	$2H^+$	SO_4^{2-}	58
Фосфорная	H^+	$H_2PO_4^-$	27
Сернистая	$2H^+$	SO_3^{2-}	34
Уксусная	H^+	CH_3COO^-	1,3
Угольная	H^+	HCO_3^-	0,17
Сероводородная	$2H^+$	S^{2-}	0,07
Борная	H^+	$H_2BO_3^-$	0,01
Основания			
Гидроксид натрия	Na^+	OH^-	92
Гидроксид калия	K^+	OH^-	91
Гидроксид бария	Ba^{2+}	$2OH^-$	71
Гидроксид аммония	NH_4^+	OH^-	1,3
Соли			
Тип Me^+A^- (например, KCl, $NaNO_3$)	Me^+	A^-	86
Тип $Me^{2+}A_2^-$ или $Me_2^+A^{2-}$ (например,	Me^{2+}	$2A^-$	73
$BaCl_2$, K_2SO_4)	$2Me^+$	A^{2-}	73
Тип $Me^{3+}A_3^-$, или $Me_3^+A^{3-}$	Me^{3+}	$3A^-$	65
(например, $AlCl_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$)	$3Me^+$	A^{3-}	65
Тип $Me^{2+}A^{2-}$ (например, $CuSO_4$)	Me^{2+}	A^{2-}	40

Для более глубокого понимания теории электролитической диссоциации особое внимание необходимо обратить на тот факт, что значение степени электролитической диссоциации сильных электролитов, оцененное на основании результатов физико-химических измерений, является, напротив, заниженным (особенно для растворов средней и высокой концентраций). Так, наиболее распространенным методом измерения степени диссоциации сильных электролитов является метод, основанный на сопоставлении электрической проводимости данного раствора и бесконечно разбавленного раствора того же вещества. Значение этой величины всегда оказывается меньше единицы и носит название *кажущейся степени диссоциации* – $\alpha_{каж}$.

Нужно помнить, что $\alpha_{каж}$ вовсе не характеризует *истинной степени диссоциации; истинная степень диссоциации сильных электролитов всегда близка к единице.*

Ситуация, при которой $\alpha_{каж} < \alpha_{ист}$, объясняется тем, что появление в растворе значительного числа противоположно заряженных ионов, образующихся при полной диссоциации сильного электролита, не может обеспечить их независимого поведения (особенно в растворах средней и высокой концентраций). Но это утверждение не означает, что ионы

соединяются в молекулы. Так как каждый ион всегда окружен как бы атмосферой из противоположно заряженных ионов, это приводит к заметному снижению динамических свойств ионов обоих знаков по сравнению с их поведением в бесконечно разбавленных растворах.

§ 25. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Гидролиз. В заключение рассмотрим одно из важнейших понятий теории растворов – гидролиз.

Гидролизом называют химическое взаимодействие солей с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

Если рассматривать соли как продукты взаимодействия кислот с основаниями, то в зависимости от их силы различают четыре типа солей: 1) соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием; 2) соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием; 3) соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием; 4) соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Соли первого типа не подвергаются гидролизу, так как не взаимодействуют с водой с образованием слабых электролитов.

Рассмотрим *гидролиз солей*, образованных сильным основанием и слабой кислотой на примере цианида калия. В системе, состоящей из молекул KCN и H_2O, происходят следующие процессы диссоциации:

$$KCN \rightleftarrows K^+ + CN^-$$
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

В результате диссоциации в растворе наряду с молекулами воды присутствуют ионы K^+, OH^-, H^+ и CN^-. Последние взаимодействуют между собой, образуя малодиссоциированные молекулы HCN. Это означает, что соль подвергается гидролизу:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows KOH + HCN$$
$$CN^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCN$$

В результате гидролиза увеличивается концентрация ионов OH^- и pH раствора возрастает.

При растворении в воде соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, например хлорида аммония, в системе происходят следующие процессы:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

В растворе появляются ионы NH_4^+, Cl^-, H^+ и OH^-. Ионы NH_4^+ и OH^-, взаимодействуя друг с другом, образуют слабодиссоциирующие молекулы NH_4OH. Это означает, что соль подвергается гидролизу:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

В результате гидролиза увеличивается концентрация ионов водорода H^+ и pH уменьшается.

Наиболее полному гидролизу подвергаются соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Так, в результате растворения цианида аммония в воде в растворе появляются четыре вида ионов:

NH_4^+, CN^-, H^+ и OH^-, которые попарно взаимодействуют с образованием слабой кислоты ($H^+ + CN^- \rightleftarrows HCN$) и слабого основания ($NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$). Суммарный процесс гидролиза выражается уравнением:

$$NH_4CN + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCN$$

В результате гидролиза солей, подобных цианиду аммония, в растворе образуются слабая кислота и слабое основание, а pH раствора остается близким к 7.

При растворении солей многоосновных кислот или оснований гидролиз протекает ступенчато. Например, при взаимодействии сульфида натрия с водой происходят процессы:

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$
$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

$$NaHS + H_2O \rightleftarrows H_2S + NaOH$$
$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$$

Степень гидролиза зависит от химической природы образующегося при гидролизе слабого электролита, и она тем выше, чем слабее этот электролит. Например, при прочих равных условиях ацетат натрия гидролизуется слабее, чем цианид натрия, так как уксусная кислота сильнее синильной.

Так как гидролиз является обратимым процессом, то влияние на него различных факторов может быть выяснено на основании принципа Ле Шателье. Напомним, что в соответствии с этим принципом внешнее воздействие на систему, находящуюся в равновесии, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется. Так как гидролиз процесс эндотермический, то повышение температуры должно увеличивать его интенсивность. Аналогичным образом разбавление водой способствует протеканию процесса, связанного с поглощением воды, т. е. усилению гидролиза.

Водородный показатель pH. Различные формы растворенного вещества (ионы, недиссоциированные молекулы) находятся в растворе в равновесии друг с другом: скорость диссоциации молекул на ионы равна скорости образования молекул из ионов. Рассмотрим это на примере раствора уксусной кислоты в воде. Процесс диссоциации и обратный ему процесс ассоциации выражается уравнением:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Опыт показывает, что даже химически чистая вода проводит электрический ток, хотя и очень слабо. Эта проводимость возникает за счет диссоциации молекул воды:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$.

Измерения проводимости чистой воды показали, что при 22 С степень ее диссоциации $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$. Так как в 1 л воды содержится 55,5 моль H_2O (1000 : 18), то концентрация ионов будет равна:

$$[H^+] = [OH^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-9} \cdot 55{,}5 = 10^{-7}$$
$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$



Тогда произведение $K_В = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Очевидно, что при данной температуре величина $K_В$ является постоянной и называется ионным произведением воды.

Постоянство величины $K_В$ (при $t = const$) позволяет утверждать, что при увеличении в растворе концентрации ионов H^+ (растворение кислоты) происходит уменьшение концентрации ионов OH^-. Напротив, растворение в воде щелочи ведет к увеличению концентрации гидроксильных ионов и снижению концентрации ионов H^+. Однако уменьшение концентрации ионов OH^- или H^+ в соответствующих случаях происходит до значений, отвечающих постоянству ионного произведения воды. Так, если в растворе $[H^+] = 10^{-2}$ моль/л (при $t = 22°$ C), то концентрация ионов OH^- уменьшится до значений 10^{-14} моль/л : $10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л.

Итак, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л является условием нейтральности раствора, а выполнение условия $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л указывает на кислотность среды (при $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л среда щелочная).

Поскольку значения $[H^+]$ (или $[OH^-]$) в химии растворов используются очень часто, то для удобства введено представление о водородном показателе (символ – pH).

Водородный показатель величина, характеризующая концентрацию водородных ионов и численно равная десятичному логарифму этой концентрации, выраженной в молях на литр с обратным знаком. Например, при $[H^+] = 10^{-2}$ моль/л $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-2} = 2$; при $[H^+] = 10^{-11}$ моль/л $pH = 11$.

Таким образом, при $pH = 7$ среда нейтральная, при $pH < 7$ кислая и при $pH > 7$ щелочная.

Представление о кислотах и основаниях было введено в химию Р. Бойлем. Определения кислот и оснований в те времена основывались на непосредственных наблюдениях их свойств. *Кислотами* называли водородсодержащие соединения, которые при взаимодействии с металлами выделяли водород, вызывали покраснение лакмуса и имели кислый вкус. К *основаниям* относили соединения, которые нейтрализовали кислоты, окрашивали лакмус в синий цвет, были горькими на вкус и мылкими на ощупь.

Открытие явления электролитической диссоциации, естественно, привело к необходимости пересмотреть эти определения. Определения кислот и оснований, учитывающие электролитическую диссоциацию соединений в растворе, были даны С. Аррениусом. *Кислота* – это вещество, образующее при диссоциации в растворе ион водорода. *Основание* это вещество, диссоциирующее в воде с отщеплением иона OH^-. В соответствии с этим определением к числу кислот относят следующие вещества: HCl, H_2SO_4, HSO_4^-, HNO_3, а к числу оснований: $NaOH$, $Ba(OH)_2$, $Ba(OH)^+$, NH_4OH.

Дальнейшее развитие химии и использование неводных растворителей привело к необходимости объяснить процессы, протекающие в этих растворителях. Например, хлорид аммония, ведущий себя как соль в водном растворе, при растворении в жидком аммиаке проявляет свойства кислоты, растворяя металлы с выделением водорода. Мочевина $CO(NH_2)_2$, растворяясь в безводной уксусной кислоте, проявляет свойства основания, в жидком аммиаке – свойства кислоты, а ее водные растворы нейтральны. Все эти факты нельзя было объяснить на основании теории электролитической диссоциации Аррениуса. В связи с этим определения кислот и оснований были пересмотрены.

Согласно протонной теории кислот и оснований, выдвинутой И. Бренстедом и Т. Лоури, *кислотой* называют вещество, отщепляющее при данной реакции протоны, а *основанием* – вещество, способное принимать протоны.

Любая реакция отщепления протона выражается уравнением:

$$\text{кислота} \longrightarrow \text{основание} + H^+$$

Свободные протоны не могут существовать в растворе самостоятельно и переходят от кислоты к какому-нибудь основанию, образуя новые кислоту и основание:

$$\underset{\text{кислота}}{CH_3COOH} + \underset{\text{основание}}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}}{NH_4^+} + \underset{\text{основание}}{CH_3COO^-}$$

Еще более универсальное определение кислоты и основания было предложено Г. Льюисом, пытавшимся распространить эти понятия не только на реакции с переносом протона, но и на все остальные. В этом определении основная роль отводится участию электронных пар нейтральных или заряженных частиц в химическом взаимодействии. Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько электронных пар, называют *кислотами*. Например, AlF_3 – кислота, способная принимать электронную пару при взаимодействии с аммиаком:

$$F{-}\overset{\displaystyle F}{\underset{\displaystyle F}{\overset{|}{\underset{|}{Al}}}} + :\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}{-}H \rightleftarrows F{-}\overset{\displaystyle F}{\underset{\displaystyle F}{\overset{|}{\underset{|}{Al}}}}:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}{-}H$$

Любые катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные отдавать электронные пары, называют *основаниями*. В только что рассмотренном примере аммиак является основанием.

Определение Г. Льюиса охватывает все кислотно-основные процессы, рассмотренные ранее предложенными теориями.

В таблице 17 сопоставлены различные определения кислот и оснований, используемые в настоящее время при решении физико-химических задач.

Таблица 17. **Сопоставление определений кислот и оснований**

Класс веществ	Определения кислот и оснований		
	по Аррениусу	по Бренстеду - Лоури	по Льюису
Кислоты	Содержат H^+	Являются донором H^+	Акцептируют электронные пары
Основания	Содержат OH^-	Являются донором OH^-	Являются донором электронной пары



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 26. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Окислительно-восстановительные реакции составляют особый класс химических процессов. Их характерной особенностью является изменение степени окисления (в настоящее время в химической литературе вместо термина «степень окисления» иногда используется термин «окислительное число»), по крайней мере пары атомов: *окисление* одного (потеря электронов) и *восстановление* другого (присоединение электронов). Окисление и восстановление, следовательно, такие два полупроцесса, самостоятельное существование каждого из которых невозможно, однако их одновременное протекание обеспечивает реализацию единого окислительно-восстановительного процесса. Хотя главную роль в последнем играют атомы, изменяющие свои степени окисления, окислителями и восстановителями при рассмотрении соответствующих реакций принято называть не отдельные атомы, а вещества, содержащие эти атомы.

Вещества, содержащие атомы, которые понижают свою степень окисления, называют окислителями, а вещества, содержащие атомы, которые повышают степень окисления,– восстановителями.

Отметим, что в частном случае, когда в качестве окислителей и восстановителей выступают простые вещества, названия реагентов, естественно, совпадают с названиями атомов, изменяющих свои степени окисления. Так, в реакции

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

окислителем является простое вещество – хлор, поскольку оно содержит атомы хлора, присоединяющие электроны, а восстановителем – металлический натрий, содержащий атомы натрия, которые электроны отдают.

Что же касается реакции

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O,$$

то окислителем в этом случае является дихромат калия, в который входят атомы хрома, присоединяющие электроны, а восстановителем – сульфит калия, в который входят атомы серы, отдающие электроны.

Рассмотрим основные типы окислительно-восстановительных реакций.

1. *Межмолекулярные (межатомные) окислительно-восстановительные реакции* характеризуются тем, что атомы, изменяющие свои степени окисления, находятся в разных по своей химической природе атомных или молекулярных частицах. Другими словами, одни вещества (простые или сложные), вступающие в химические реакции, являются окислителями, а другие – восстановителями. Межмолекулярные процессы составляют наиболее обширную группу окислительно-восстановительных реакций. Примерами могут служить реакции с участием простых и сложных веществ, а также различных атомных и молекулярных частиц (радикалов, ионов и ион-радикалов):

$$\overset{0}{S} + \overset{0}{O}_2 = \overset{+4}{S}\overset{-2}{O}_2$$

$$2Na\overset{-1}{Br} + \overset{0}{Cl_2} = 2Na\overset{-1}{Cl} + \overset{0}{Br_2}$$

$$2\overset{+6}{Cr}O_3 + 3\overset{+2}{Mn}O = \overset{+3}{Cr_2}O_3 + 3\overset{+4}{Mn}O_2$$

$$2\overset{+3}{Mn} + \overset{+2}{Sn} = 2\overset{+2}{Mn} + \overset{+4}{Sn}$$

$$\overset{+2}{Fe}(NO_3)_2 + \overset{+1}{Ag}NO_3 = \overset{0}{Ag} + \overset{+3}{Fe}(NO_3)_3$$

2. *Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции* характеризуются тем, что атомы, изменяющие свои степени окисления, находятся в одной и той же молекулярной частице:

$$(\overset{-3}{N}H_4)_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 = \overset{0}{N_2} + \overset{+3}{Cr_2}O_3 + 4H_2O$$

В этом случае атомы хрома, изменяющие степень окисления от +6 до +3, принимают электроны, а атомы азота, степень окисления которых меняется от −3 до 0, их отдают.

Среди внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций выделяют *реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)*. Они сопровождаются одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента, первоначально находящихся в одном определенном состоянии. Например, при термическом разложении бертолетовой соли одни атомы хлора восстанавливаются, изменяя степень окисления от +5 до −1, а другие окисляются от +5 до +7:

$$4K\overset{+5}{Cl}O_3 = 3K\overset{+7}{Cl}O_4 + K\overset{-1}{Cl}$$

Среди внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций выделяют и *реакции конпропорционирования* – процессы, в результате которых происходит выравнивание степени окисления атомов одного и того же элемента, находящегося в исходном веществе в различных состояниях. Например:

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 = \overset{0}{N_2} + 2H_2O$$

В этом случае происходит выравнивание степени окисления атомов азота: в исходном веществе существуют два атома со степенями окисления −3 и +3, а в образующейся в результате реакции молекуле N_2 атомы азота имеют нулевую степень окисления. В аналогичной реакции конпропорционирования, протекающей при нагревании нитрата аммония, два атома азота со степенями окисления −3 и +5 образуют в результате реакции молекулу N_2O, в которой оба атома азота имеют степень окисления +1.



§ 27. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительные реакции целесообразно начать анализировать с так называемых электрохимических процессов.

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются электрохимическими.

Рассмотрим такой опыт ⑫. В стаканы, один из которых содержит раствор сульфата цинка (II), а другой – раствор сульфата меди (II), погружены соответственно цинковая и медная пластинки, соединенные друг с другом металлическим проводником. Если растворы в свою очередь соединить друг с другом соляным мостиком (U-образная трубка с насыщенным раствором KCl), то через некоторое время в обоих стаканах можно наблюдать химические превращения: в первом стакане происходит растворение цинковой пластинки, а во втором – осаждение меди из раствора на медной пластинке. Превращения легко подтвердить взвешиванием высушенных металлических пластинок. Указанные химические изменения являются результатом переноса электронов от одной части системы к другой. Это типичный электрохимический процесс.

Чтобы понять природу электрохимических процессов, обратимся к более простому случаю. Представим себе металлическую пластинку, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластинки и гидратированными переходят в жидкую фазу. Последняя при этом заряжается положительно, а на металлической пластинке появляется избыток электронов. Чем дальше протекает процесс, тем больше становится заряд как пластинки, так и жидкой фазы.

Благодаря электростатическому притяжению катионов раствора и избыточных электронов металла на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой. Естественно, что он тормозит дальнейший переход ионов металла в жидкую фазу. Наконец наступает момент, когда между раствором и металлической пластинкой устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением:

$$\mathrm{Me_{(тв)}} \rightleftarrows \mathrm{Me^{n+}_{(р-р)}} + n\bar{e}$$

или с учетом гидратации ионов в растворе:

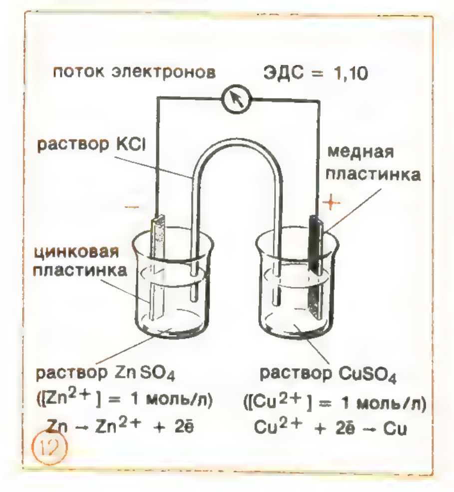
$$\mathrm{Me} + m\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{Me(H_2O)^{n+}_m} + n\bar{e} \qquad (9)$$

Состояние этого равновесия зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и давления.

При погружении металла не в воду, а в раствор соли этого металла равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево, и тем больше, чем выше концентрация ионов металла в растворе. Активные металлы, ионы которых обладают хорошей способностью переходить в раствор, будут и в этом случае заряжаться отрицательно, хотя в меньшей степени, чем в чистой воде.

Равновесие (*9*) можно сместить вправо, если тем или иным способом удалять электроны из металла. Это приведет к растворению металлической пластинки. Наоборот, если к металлической пластинке подводить электроны извне, то на ней будет происходить осаждение ионов из раствора.







Как уже отмечалось, при погружении металла в раствор на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов, возникающую между металлом и окружающей его жидкой средой, называют *электродным потенциалом*. Этот потенциал является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы. Заметим, что у изолированного металлического атома (состояние одноатомного пара, возникающее при высоких температурах и высоких степенях разрежения) окислительно-восстановительные свойства характеризуются другой величиной, называемой ионизационным потенциалом. *Ионизационный потенциал* – это энергия, необходимая для отрыва электрона от изолированного атома.

Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить непосредственно. Вместе с тем не представляет труда измерение разности электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из двух пар металл – раствор. Такие пары называют *полуэлементами*. Условились определять электродные потенциалы металлов по отношению к так называемому *стандартному водородному электроду*, потенциал которого произвольно принят за нуль. Стандартный водородный электрод состоит из специально приготовленной платиновой пластинки, погруженной в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л, и омываемой струей газообразного водорода под давлением 10^5 Па, при температуре 25° С (13).

Возникновение потенциала на стандартном водородном электроде можно представить следующим образом. Газообразный водород, адсорбируясь платиной, переходит в атомарное состояние:

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

Между атомарным водородом, образующимся на поверхности платины, ионами водорода в растворе и платиной (электроны!) реализуется состояние динамического равновесия:

$$H \rightleftarrows H^+ + \bar{e}$$



Суммарный процесс выражается уравнением:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2\bar{e}$$

Платина не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе, а является лишь носителем атомарного водорода.

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25° С, и характеризует *стандартный электродный потенциал металла.*

В таблице 18 представлены значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов. Символом Me^+/Me обозначен металл Me, погруженный в раствор его соли. Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «−», а знаком «+» отмечены стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Таблица 18. **Стандартные электродные потенциалы металлов**

Электрод	$E°$, В	Электрод	$E°$, В
Li^+/Li	−3,02	Co^{2+}/Co	−0,28
Rb^+/Rb	−2,99	Ni^{2+}/Ni	−0,25
K^+/K	−2,92	Sn^{2+}/Sn	−0,14
Ba^{2+}/Ba	−2,90	Pb^{2+}/Pb	−0,13
Sr^{2+}/Sr	−2,89	$H^+/{}^1/{}_2H_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	−2,87	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Na^+/Na	−2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	−2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	−2,34	Cu^+/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	−1,67	$Hg_2^{2+}/2Hg$	+0,79
Mn^{2+}/Mn	−1,05	Ag^+/Ag	+0,80
Zn^{2+}/Zn	−0,76	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Cr^{3+}/Cr	−0,71	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Fe^{2+}/Fe	−0,44	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Cd^{2+}/Cd	−0,40	Au^{3+}/Au	+1,42

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов:*

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe,
Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов после него.

3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный

потенциал, т.е. находящиеся в электрохимическом ряду напряжений металлов левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

Необходимо отметить, что представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей только в водных растворах и при комнатной температуре. Кроме того, нужно иметь в виду, что указанные в таблице 18 стандартные электродные потенциалы учитывают особенности взаимодействия того или иного иона с молекулами растворителя. Это может нарушать некоторые ожидаемые закономерности в расположении металлов в электрохимическом ряду напряжений металлов. Например, электрохимический ряд напряжений металлов начинается литием, тогда как более активные в химическом отношении рубидий и калий находятся правее лития. Это связано с исключительно высокой энергией процесса гидратации ионов лития по сравнению с ионами других щелочных металлов.

§ 28. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Зная стандартные электродные потенциалы (E^0) металлов, легко рассчитать ЭДС любого гальванического элемента. Для этого из потенциала электрода, имеющего большее алгебраическое значение, следует вычитать потенциал электрода, алгебраическое значение которого меньше. В качестве примера вычислим ЭДС элемента, составленного из железного и медного электродов, погруженных в растворы их солей с $c = 1$ моль/л при стандартных условиях. Из таблицы 18 следует, что $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44$ В, а $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}34$ В. Следовательно, ЭДС = $= 0{,}34$ В $- (-0{,}44$ В$) = 0{,}78$ В.

Чем больше стандартные электродные потенциалы металлических электродов отличаются друг от друга, тем выше значение ЭДС гальванического элемента, построенного из этих металлов.

Первый гальванический элемент был построен А. Вольта. Элемент состоял из медных и цинковых пластинок, между которыми помещались смоченные в уксусной кислоте прокладки из сукна. Возникновение электрического тока в нем сопровождается химическими превращениями на электродах. Так как электродный потенциал цинка более отрицателен, чем потенциал меди, то цинк, отдавая электроны, окисляется:

$$Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$$

При этом избыточные электроны поступают по внешней цепи к медному электроду и восстанавливают на нем ионы H^+ из раствора:

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$$

В этом случае, как и всегда при рассмотрении электрохимических процессов, *анодом* принято называть электрод, на котором происходит окисление (Zn); на *катоде*, соответственно, будет происходить восстановление (Cu).

Для получения высоких значений ЭДС отдельные гальванические элементы, соединяя последовательно, объединяют в батареи.

Гальванические элементы, в том числе и упомянутые выше, не могут служить источниками электрического тока в течение длительного срока. Электрическая энергия в элементе возникает за счет энергии химических процессов, а запас последней, естественно, ограничен массой веществ,

подвергающихся в данной системе превращению. Однако способность системы выступать в качестве источника электрического тока можно восстановить, если через разряженную батарею пропускать ток от внешнего источника. Такие гальванические батареи обратимого действия называют *аккумуляторами*.

Рассмотрим принцип работы аккумуляторов на примере наиболее распространенного – свинцового. В простейшем случае такой аккумулятор состоит из двух свинцовых пластин, похожих на соты благодаря наличию многочисленных мелких пор. Эти поры заполнены пастой из оксида свинца PbO, а сами пластины погружены в 30%-ный раствор серной кислоты. В результате взаимодействия оксида с кислотой на поверхности пластин образуется слой труднорастворимого сульфата свинца:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

При соединении пластин с внешним источником напряжения на одной из них – катоде – происходит процесс восстановления ионов Pb^{2+} до металлического свинца:

$$PbSO_4 + 2\bar{e} = Pb^0 + SO_4^{2-} \qquad (E^0 = -0{,}36\ В),$$

а на другой – аноде – процесс окисления ионов Pb^{2+} до оксида свинца (IV):

$$PbSO_4 - 2\bar{e} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} \qquad (E^0 = +1{,}68\ В)$$

Суммарный химический процесс выражается уравнением:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + Pb + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \qquad (E = +2{,}04\ В)$$

Этот процесс, называемый *зарядкой аккумулятора*, приводит к тому, что одинаковые первоначально электроды становятся химически различными и между ними появляется разность потенциалов.

Если пластины заряженного аккумулятора соединить проводником, то от пластины, покрытой свинцом, к пластине с оксидом свинца (IV) будут перемещаться электроны, т. е. появится электрический ток. Иначе говоря, при разрядке аккумулятор работает как гальванический элемент. Происходящие на электродах процессы можно выразить уравнениями:

на аноде: $Pb - 2\bar{e} + SO_4^{2-} = PbSO_4$

на катоде: $PbO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2H_2O$

в суммарном виде: $Pb + PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ = 2PbSO_4 + 2H_2O$

Часто используют и другие аккумуляторы, например железо-никелевые и кадмий-никелевые. Особенно перспективен разрабатываемый в последнее время натрий-серный аккумулятор, применение которого делает возможным создание достаточно экономичного электромобиля.

В последнее время большое внимание уделяется созданию так называемых *топливных элементов*. В топливных элементах энергия химических реакций, выделяющаяся в процессе окисления топлива, непосредственно преобразуется в электричество. Коэффициент полезного действия таких топливных элементов вдвое превышает коэффициент полезного действия паровых турбин и двигателей внутреннего сгорания и достигает 80%.

Наиболее разработан в настоящее время *водородно-кислородный топливный элемент*. Этот элемент представляет собой герметически закрытую камеру с двумя пористыми (металлическими или графитовыми)

электродами, погруженными в раствор щелочи (например, KOH). В камеру непосредственно к поверхностям электродов подаются газообразные водород и кислород. При этом на одном электроде – на аноде – происходит электрохимическое окисление водорода с одновременной отдачей электронов во внешнюю цепь:

$$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2\bar{e}$$

На катоде протекает реакция восстановления кислорода:

$$^1/_2O_2 + H_2O + 2\bar{e} = 2OH^-$$

Суммарные химические изменения в системе характеризуются следующим уравнением:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$$

Помимо водорода, в топливных элементах в качестве топлива можно использовать и другие газообразные вещества – оксид углерода (II), этилен, пропан и т. п., а также и жидкие – спирты, гидразин.

Разрабатывается проект получения энергии без загрязнения окружающей среды. Согласно этому проекту тепловая энергия, получаемая в атомных реакторах, расположенных на плавучих платформах в море, используется для разложения воды на водород и кислород. Образовавшиеся газы по трубопроводам поступают на подстанции, где в топливных элементах энергия реакции $^1/_2O_2 + H_2 = H_2O$ с высоким коэффициентом полезного действия превращается в электричество.

§ 29. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Совокупность химических реакций, которые протекают на электродах в растворах или расплавах при пропускании через них электрического тока, называют *электролизом*.

Указанную совокупность реакций принято подразделять на первичные и вторичные процессы. *Первичные процессы* – окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах и ведущие, как правило, к образованию электрически нейтральных активных молекулярных или атомных частиц. *Вторичные процессы* – реакции взаимодействия активных частиц, образовавшихся в первичных процессах, со средой. Например, при электролизе раствора сульфата натрия протекают следующие электродные реакции:

Первичные реакции

на аноде: $SO_4^{2-} - 2\bar{e} = SO_4^0$

на катоде: $2Na^+ + 2\bar{e} = 2Na^0$

Вторичные реакции

в анодном пространстве: $2SO_4^0 + 2H_2O = 4H^+ + 2SO_4^{2-} + O_2$

в катодном пространстве: $4Na^0 + 4H_2O = 4Na^+ + 4OH^- + 2H_2$

Приведенная совокупность химических реакций может быть представлена суммарным процессом:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$



Из этого примера видно, что при электролизе, как и при работе химического источника тока, на аноде происходят процессы окисления, а на катоде – восстановления. При этом анод заряжен положительно (+), а катод – отрицательно (–). Отметим, что при работе химического источника тока, напротив, анод заряжается отрицательно, а катод – положительно, поскольку в этом случае протекают процессы, обратные электролизу.

При электролизе как на аноде, так и на катоде могут происходить конкурирующие процессы.

При проведении электролиза с использованием инертного (нерасходуемого) анода (например, графита), как правило, конкурирующими являются два окислительных и два восстановительных процесса:

на аноде – окисление анионов и гидроксид-ионов

на катоде – восстановление катионов и ионов водорода

При проведении электролиза с использованием активного (расходуемого) анода процесс усложняется и конкурирующими реакциями на электродах являются следующие:

на аноде – окисление анионов и гидроксид-ионов

анодное растворение металла - материала анода

на катоде – восстановление катиона соли и ионов водорода;

восстановление катионов металла, полученных при растворении анода

При выборе наиболее вероятного процесса на аноде и катоде следует исходить из положения, что будет протекать та реакция, для которой требуется наименьшая затрата энергии. Кроме того, для выбора наиболее вероятного процесса на аноде и катоде при электролизе растворов солей с нерасходуемым электродом используют следующие правила.

1. На аноде могут образовываться следующие продукты: а) при электролизе растворов, содержащих в своем составе анионы F^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, а также растворов щелочей выделяется кислород; б) при окислении анионов Cl^-, Br^-, I^- выделяются соответственно хлор, бром, иод; в) при окислении анионов органических кислот происходит процесс: $2R—COO^- \leftarrow R—R + 2CO_2$.

2. При электролизе растворов солей, содержащих ионы, расположенные в ряду напряжений между Al^{3+} и H^+ на катоде могут протекать конкурирующие процессы как восстановления катионов, так и выделения водорода.

В тех случаях, когда в процессе электролиза используется активный (расходуемый) анод, то последний будет окисляться в ходе электролиза и переходить в раствор в виде катионов. Энергия электрического тока при этом расходуется на перенос металла с анода на катод. Данный процесс широко используется при рафинировании (очистке) металлов. Так, на этом принципе основано, в частности, получение чистой меди из загрязненной. В раствор медного купороса погружают пластины из очищенной и неочищенной меди. Пластины соединяют с источником постоянного тока таким образом, чтобы первая из них (очищенная медь) была отрицательным электродом (катод), а вторая – положительным (анод). В результате пластина из неочищенной меди растворяется и ионы меди из раствора осаждаются на катоде. При этом примесь остается в растворе или оседает на дно ванны. Этот же принцип используется для защиты металлов от коррозии путем нанесения на защищаемое изделие тонких слоев хрома или никеля.

Для получения высокоактивных металлов (натрия, алюминия, магния, кальция и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой, применяют электролиз расплава солей:

$$2NaCl$$

$$\downarrow \text{расплав}$$

$$(-)\,\text{катод} \leftarrow 2\,Na^{+} + 2Cl^{-} \rightarrow \text{анод}\ (+)$$

$$2Na^{+} + 2\bar{e} = 2Na^{0} \qquad\qquad 2Cl^{-} - 2\bar{e} = Cl_2\uparrow$$

$$Al_2O_3$$

$$\downarrow \text{расплав}$$

$$(-)\,\text{катод} \leftarrow 2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow \text{анод}\,(+) \quad (C-\text{графит})$$

$$2Al^{3+} + 6\bar{e} = 2Al^{0}$$

$$3O^{2-} - 6\bar{e} = {}^{3}/_{2}\,O_2$$

$$2C + O_2 \overset{t}{=} 2CO$$

$$2CO + O_2 \overset{t}{=} 2CO_2$$

Зависимость количества вещества, образовавшегося под действием электрического тока, от времени, силы тока и природы электролита может быть установлена на основании обобщенного закона Фарадея:

$$m = \frac{Э}{F} \cdot I \cdot t = \frac{M}{nF} \cdot I \cdot t,$$

где m – масса образовавшегося при электролизе i-вещества (г); Э – эквивалентная масса i-вещества (г/моль); M – молярная масса i-вещества (г/моль); n – заряд i-иона; I – сила тока (А); t – продолжительность процесса (с); F – константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 эквивалентной массы вещества (F = 96 500 К/моль = 26,8 А·ч/моль).

§ 30. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: метод электронного баланса и метод полуреакций (электронно-ионный метод).

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций *методом электронного баланса* осуществляется в несколько стадий:

1. Записывают уравнение реакции со всеми участвующими в ней веществами без коэффициентов.

2. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления в результате реакции, и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.

3. Уравнивают число приобретаемых и отдаваемых элементами электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степени окисления.

4. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.

Рассмотрим в качестве примера реакцию, которая протекает при взаимодействии между бромом и сероводородом:

$$\overset{0}{Br_2} + H_2\overset{-2}{S} + H_2O \rightarrow H\overset{-1}{Br} + H_2\overset{+6}{S}O_4$$

После записи уравнения реакции и выделения элементов, изменяющих степени окисления, определяем число электронов, приобретаемых бромом и отдаваемых серой:

$$\overset{0}{Br_2} + 2\bar{e} \rightarrow 2\overset{-1}{Br}$$

$$\overset{-2}{S} - 8\bar{e} \rightarrow \overset{+6}{S}$$

В данном случае число отдаваемых серой электронов равно 8, а приобретаемых бромом – 2, следовательно, для брома следует ввести коэффициент, равный 4:

$$4\left|\begin{array}{l}\overset{0}{Br_2} + 2\bar{e} \rightarrow 2\overset{-1}{Br}\\ \overset{-2}{S} - 8\bar{e} \rightarrow \overset{+6}{S},\end{array}\right.$$

и записать суммарное, сбалансированное по числу отдаваемых и присоединяемых электронов уравнение:

$$4\overset{0}{Br_2} + \overset{-2}{S} \rightarrow 8\overset{-1}{Br} + \overset{+6}{S}$$

После перенесения полученных коэффициентов в исходное уравнение и подбора коэффициентов для остальных участников реакции (в данном случае воды) получаем:

$$4Br_2 + H_2S + 4H_2O = 8HBr + H_2SO_4$$

Метод электронного баланса достаточно прост, и составление уравнений окислительно-восстановительных реакций не вызывает затруднений, когда в качестве исходных веществ и продуктов реакции выступают вещества, не диссоциирующие на ионы. Однако составление уравнений окислительно-восстановительных реакций значительно осложняется, если в реакции принимают участие соединения с ионной связью. В этом случае одни элементы, входящие в состав ионов, участвуют в окислительно-восстановительных процессах, а другие – в реакциях обмена. Поэтому метод электронного баланса, рассматривающий лишь переход электронов от восстановителя к окислителю, не позволяет непосредственно определить коэффициенты в окислительно-восстановительном уравнении без дополнительного использования приема проб и ошибок. Это достигается при использовании электронно-ионного метода, или метода полуреакций.

Чтобы составить такое уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо:

1) составить ионную схему реакции, определив окислитель, восстановитель и продукты их взаимодействия. При этом сильные электролиты следует записывать в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы – в виде молекул (продукты реакции определяют опытным путем или на основании справочных данных);

2) составить электронно-ионные уравнения отдельно для процесса восстановления и процесса окисления, руководствуясь следующими правилами: а) если продукт реакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество, то в кислой среде избыточный кислород связывается с ионами водорода с образованием молекул воды. В нейтральной и щелочной средах избыточный кислород взаимодействует с водой, образуя удвоенное число гидроксогрупп; б) на основании закона сохранения массы и энергии при составлении уравнений следует соблюдать баланс вещества и баланс зарядов.

Для примера рассмотрим реакцию, которая протекает при взаимодействии перманганата калия с нитритом калия в кислой среде:

1. При сливании растворов исходных веществ окраска быстро изменяется от малиновой до почти бесцветной в результате восстановления иона MnO_4^- до Mn^{2+}:

$$\text{а) } MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

Избыточный в левой части уравнения кислород следует связать ионами водорода, так как реакция происходит в кислой среде:

$$\text{б) } MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Учитывая необходимость сохранения баланса зарядов, предыдущая схема должна быть дополнена:

$$\text{в) } MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

2. Ионы NO_2^- в процессе реакции окисляются, превращаясь в ионы NO_3^-:

$$\text{а) } NO_2^- \rightarrow NO_3^-$$

Избыточный в правой части уравнения кислород следует связать с ионами водорода. При этом для сохранения баланса вещества в левой части уравнения следует подставить одну молекулу воды:

$$\text{б) } NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+$$

При соблюдении равенства зарядов правой и левой части уравнения схема принимает следующий вид:

$$\text{в) } NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow NO_3^- + 2H^+$$

3. Для составления полного ионного уравнения этой окислительно-восстановительной реакции необходимо суммировать полученные уравнения полуреакций окисления и восстановления. Так как общее число электронов, принятых окислителем, должно быть равно общему числу электронов, отданных восстановителем, умножаем уравнения полуре-



акции восстановления на число два, а окисления – на число пять, затем складываем их:

$$\begin{array}{r|l} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ 5 & NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow NO_3^- + 2H^+ \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10\bar{e} + 5NO_2^- + 5H_2O - 10\bar{e} \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5NO_3^- + 10H^+$$

4. Производим возможные упрощения (приведение подобных членов):

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5NO_3^-$$

5. Для составления уравнения в молекулярном виде следует приписать в правую и левую части уравнения недостающие ионы в одинаковом числе:

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Следуя тем же принципам, легко составить уравнение окислительно-восстановительной реакции для тех же реагентов ($KMnO_4$ и KNO_2), взаимодействующих в щелочной среде (KOH):

1. Для процесса восстановления перманганата калия:

а) $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$

б) $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$

в) $MnO_4^- + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$

2. Для процесса окисления нитрита калия:

а) $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$

б) $NO_2^- + 2OH^- \rightarrow NO_3^- + H_2O$

в) $NO_2^- + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow NO_3^- + H_2O$

3. Суммирование уравнений полуреакций окисления и восстановления позволяет получить полное ионное уравнение:

$$\begin{array}{r|l} 2 & MnO_4^- \qquad\qquad + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-} \\ 1 & NO_2^- + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow NO_3^- + H_2O \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 2\bar{e} + NO_2^- + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow 2MnO_4^{2-} + NO_3^- + H_2O$$

4. Приведение подобных членов:

$$2MnO_4^- + NO_2^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + NO_3^- + H_2O$$

5. Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции в молекулярном виде:

$$2KMnO_4 + KNO_2 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + KNO_3 + H_2O$$

Метод полуреакций более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет несомненные преимущества при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием, в частности, органических соединений, пероксида водорода, некоторых соединений серы и т. д.

Рассмотрим, например, процесс окисления этилена, происходящий при пропускании его через раствор перманганата калия. Опыт показывает, что при этом в растворе образуется бурый осадок оксида марганца (IV):

1. Перманганат калия восстанавливается до оксида марганца (IV):

а) $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

б) $MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

в) $MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

2. Этилен под действием водного раствора перманганата калия окисляется с образованием этиленгликоля

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ OH \quad\; OH \end{matrix}$$

а) $C_2H_4 \rightarrow C_2H_6O_2$

б) $C_2H_4 + 2OH^- \rightarrow C_2H_6O_2$

в) $C_2H_4 + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow C_2H_6O_2$

3. Умножая уравнения полуреакций окисления и восстановления на соответствующие коэффициенты и складывая, получаем полное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:

$$\begin{array}{r|l} 2 & MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \\ 3 & C_2H_4 + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow C_2H_6O_2 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 + 6OH^- \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^- + 3C_2H_6O_2$$

4. Производим необходимые сокращения:

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 \rightarrow 2MnO_2 + 3C_2H_6O_2 + 2OH^-$$

5. Записываем уравнение в молекулярном виде:

$$2KMnO_4 + 3C_2H_4 + 4H_2O = 2MnO_2 + 3C_2H_6O_2 + 2KOH$$

В таблице 19 приведены полуреакции восстановления следующего общего вида:

$$\left\{ \begin{matrix} \text{окисленная} \\ \text{форма} \end{matrix} \right\} + n\bar{e} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} \text{восстановленная} \\ \text{форма} \end{matrix} \right\}$$

Одновременно в таблице 19 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E^0, которые измерены для систем типа (10), находящихся в равновесном состоянии по отношению к нормальному водородному электроду (окислительно-восстановительный потенциал этого электрода обычно принимают равным нулю).

Таблица 19. **Схемы некоторых полуреакций, используемых при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом**

Полуреакции	E^0, В
$F_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2F^-$	2,87
$Co^{3+} + \bar{e} \rightleftarrows Co^{2+}$	1,84
$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows 2H_2O$	1,77
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$	1,45
$BrO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$	1,44
$Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftarrows N_2 + 6H_2O$	1,24
$2IO_3 + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftarrows I_2 + 6H_2O$	1,20
$IO_3^- + 6H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows I^- + 3H_2O$	1,09
$Br_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2Br^-$	1,07
$NO_2^- + 2H^+ + \bar{e} \rightleftarrows NO + H_2O$	1,00
$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows NO + 2H_2O$	0,96
$ClO + H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows Cl^- + 2OH^-$	0,89
$NO_3 + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftarrows NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$NO_3 + 2H^+ + \bar{e} \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,77
$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2O_2$	0,69
$MnO_4 + 2H_2O + 3\bar{e} \rightleftarrows MnO_2 + 4OH$	0,57
$MnO_4 + \bar{e} \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2I^-$	0,54
$SO_4^2 + 8H^+ + 6\bar{e} \rightleftarrows S^0 + 4H_2O$	0,36
$SO_4^2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e} \rightleftarrows S^{2-} + 4H_2O$	0,15
$2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2$	0
$CrO_4^{2-} + H_2O + 3\bar{e} \rightleftarrows CrO_3^{3-} + 2OH^-$	– 0,12
$H_2O_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2OH^-$	– 0,28
$Cr^{3+} + \bar{e} \rightleftarrows Cr^{2+}$	– 0,41
$S^0 + 2\bar{e} \rightleftarrows S^2$	– 0,45
$SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows SO_3^{2-} + 2OH^-$	– 0,93
$O_2 + 2H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2O_2 + 2OH^-$	– 1,37

Отметим, что полуреакции окисления типа:

$$\left\{\begin{matrix}\text{восстановленная}\\ \text{форма}\end{matrix}\right\} - n\bar{e} \rightarrow \left\{\begin{matrix}\text{окисленная}\\ \text{форма}\end{matrix}\right\} \qquad (11)$$

получаются из соответствующих полуреакций восстановления (10). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 для полуреакций типа (11) сохраняет абсолютное значение, но имеет знак, противоположный величине E^0, приведенной в таблице 19.

Как и в случае определения стандартных электродных потенциалов E^0 металлов, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы измеряются при температуре 25 °C и при концентрации всех атомных и молекулярных частиц, участвующих в равновесии, равной 1 моль/л.

Алгебраическое значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала характеризует окислительную активность соответствующей окисленной формы. Поэтому сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос: протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция?

Так, все полуреакции окисления галогенид-ионов до свободных галогенов

$$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2 \qquad E^0 = -1{,}36\ В \qquad (12)$$

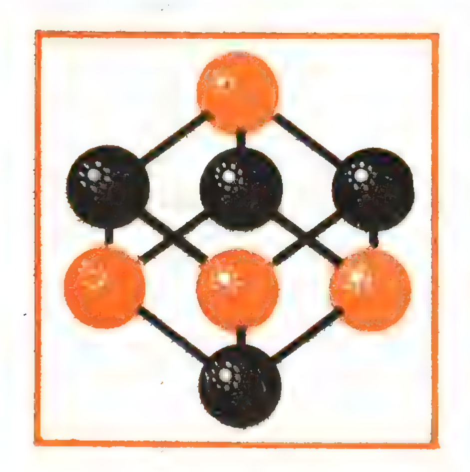
$$2Br^- - 2\bar{e} = Br_2 \qquad E^0 = -1{,}07\ В \qquad (13)$$

$$2I^- - 2\bar{e} = I_2 \qquad E^0 = -0{,}54\ В \qquad (14)$$

могут быть реализованы в стандартных условиях при использовании в качестве окислителя оксида свинца (IV) ($E^0 = 1{,}46$ В), перманганата калия ($E^0 = 1{,}52$ В) или пероксида водорода ($E^0 = 1{,}77$ В). При использовании дихромата калия ($E^0 = 1{,}35$ В) удается осуществить только реакции (13) и (14). Наконец, использование в качестве окислителя азотной кислоты ($E^0 = 0{,}96$ В) позволяет осуществить только полуреакцию с участием иодид-ионов (14).

Таким образом, количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ВВЕДЕНИЕ

§ 31. ПРЕДМЕТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Неорганическая химия изучает химические элементы и их соединения (кроме большинства соединений углерода, рассматриваемых в органической химии).

История развития неорганической химии тесно связана с общей историей химии. Основным законом неорганической химии является периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым (с. 18 и далее).

С середины 20-х годов XX в., после открытия всех устойчивых элементов, основное внимание в неорганической химии было направлено на изучение состава и строения химических соединений, познание природы химической связи. Синтезированы новые классы неорганических соединений, например соединения благородных газов (Н. Бартлетт, 1962 г.), соединения внедрения на основе графита и др.

Основные задачи современной неорганической химии: изучение строения неорганических соединений, установление связи их строения со свойствами и реакционной способностью, разработка методов синтеза и глубокой очистки.

Неорганические соединения находят широкое применение как конструкционные материалы для всех отраслей промышленности, строительства, энергетики, сельского хозяйства и транспорта, включая космическую технику (металлы, сплавы, цемент, стекло, керамика), как удобрения и кормовые добавки, ядерное и ракетное топливо, фармацевтические препараты.

Неорганические соединения вместе с органическими полимерами послужили основой для создания целого ряда принципиально новых композиционных материалов (композитов).

§ 32. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Все химические элементы традиционно делят на металлы и неметаллы.

Условная граница между металлами и неметаллами проходит по диагонали бор – астат в коротком варианте периодической таблицы элементов: металлы расположены слева, а неметаллы – справа от условной границы. Приграничные элементы (например, германий) занимают промежуточное положение, проявляя свойства как металлов, так и неметаллов.

К *металлам* относят электроположительные элементы, способные сравнительно легко отдавать электроны и образовывать катионы в растворах, к неметаллам – электроотрицательные элементы, способные сравнительно легко присоединять электроны и образовывать анионы. Следовательно, неметаллы – это элементы главных подгрупп: благород-



ные газы, галогены, халькогены (кроме полония), азот, фосфор, мышьяк, углерод, кремний, бор и водород. Все остальные элементы – металлы.

Традиционное деление элементов на металлы и неметаллы исторически возникло из-за того, что простые вещества, образованные атомами элементов-металлов, как правило, находятся в *металлическом состоянии* и проявляют *металлические свойства* (высокую электро- и теплопроводность, блеск и т. д.), а простые вещества, образованные атомами элементов-неметаллов, при нормальных условиях этими свойствами не обладают. Однако в других условиях свойства простых веществ могут быть совершенно иными. Например, «типичный» металл натрий в газообразном состоянии образует молекулы Na_2 с ковалентной связью, подобно H_2, а пары́ натрия не реагируют с пара́ми воды. Почти так же любое вещество при определенном давлении может быть переведено в металлическое состояние, в том числе простые вещества, образованные атомами элементов-неметаллов.

Металлическое состояние вещества характеризуется наличием электронного газа, т. е. совокупности электронов, обобществленных совокупностью атомных остовов и способных перемещаться в пространстве между ядрами без значительных энергетических затрат. В этом случае наблюдается высокая электрическая проводимость, уменьшающаяся с повышением температуры. В противоположность металлическому состоянию вещества в изолирующем (диэлектрическом) или полупроводниковом состоянии имеют сравнительно низкую электрическую проводимость, увеличивающуюся с повышением температуры. Физически изоляторы и полупроводники качественно не различаются, отлична лишь энергия, требуемая для возбуждения связанного валентного электрона в проводящее состояние.

Таким образом следует различать понятия «металл как химический элемент» (по традиционной классификации) и «металл как вещество, находящееся в металлическом состоянии» (в физическом смысле).

Для некоторых групп химических элементов применяют *групповые названия:* благородные газы, галогены, халькогены, щелочные элементы, щелочноземельные элементы и т. д.

Элементы главных подгрупп I и II групп в соответствии с их электронным строением называют также *s*-элементами, элементы главных подгрупп III–VII групп – *p*-элементами, элементы побочных подгрупп, кроме лантаноидов и актиноидов, – *d*-элементами, лантаноиды и актиноиды – *f*-элементами.

§ 33. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения – сложные вещества, образуемые всеми химическими элементами (за исключением соединений углерода, относящихся к органическим). В настоящее время известно около 300 тыс. неорганических соединений. Они образуют практически литосферу, гидросферу и атмосферу Земли.

Неорганические соединения классифицируют по составу и по функциональному признаку. По *составу* обычно различают бинарные (двухэлементные) соединения: оксиды, гидриды, галогениды, халькогениды, нитриды, фосфиды, интерметаллиды и пр. – и соединения, содержащие

более двух элементов: гидроксиды, оксокислоты и их соли, амиды металлов и т. д. По *функциональному признаку* различают следующие типы: оксиды, гидроксиды, кислоты, соли.

Некоторые сложные соединения имеют групповые названия: квасцы – двойные сульфаты типа $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, например $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, шёниты – двойные сульфаты типа $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \times 6H_2O$, например $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Групповые названия имеют многие классы оксидов с одинаковой структурой. Они, как правило, происходят от названий минералов – родоначальников класса, например шпинели $M^{II}M^{III}_2O_4$ (от минерала $MgAl_2O_4$ – благородная шпинель).

§ 34. НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

По номенклатурным правилам каждое вещество получает в соответствии с его формулой *систематическое* название, полностью отражающее его состав, например: HNO_3 – триоксонитрат (V) водорода, FeS_2 – дисульфид железа. Систематических названий может быть несколько, например: SO_3 – триоксид серы, оксид серы (VI).

Для ограниченного числа распространенных кислот и их солей используют *традиционные* названия, например: HNO_3 – азотная кислота, K_2SO_4 – сульфат калия. Допускается также использование небольшого числа *специальных* названий: H_2O – вода, NH_3 – аммиак, NH_4^+ – ион аммония; N_2H_4 – гидразин и др.

В практике применяют и бессистемные *тривиальные* названия, например: сода, едкий натр, медный купорос, соляная кислота. Иногда применяют и минералогические названия, например: FeS_2 – пирит, Fe_3O_4 – магнетит.

Химическая формула сложного вещества включает в себя условно электроположительную составляющую или реальный катион и условно электроотрицательную составляющую или реальный анион. В формулах двухэлементных соединений из металлических и неметаллических элементов на первое место помещают металл: Li_2S, SnO_2, Al_2O_3.

При составлении формул соединений из неметаллических элементов руководствуются следующим рядом (в соответствии с увеличением сродства к электрону): Xe, B, Si, C, As, P, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, N, O, F. Неметалл, стоящий в этом ряду левее, указывают первым: ClO_2, SiH_4, OF_2, XeF_2. Исключение составляют аммиак NH_3, гидразин N_2H_4 и гидроксид-ион OH^-.

Многоэлементные (и комплексные) катионы и анионы заключают в скобки: $(NH_4)_2S$, $Ca_3(PO_4)_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$.

Название сложного вещества согласно его формуле читают *справа налево:* $NaHCO_3$ – гидрокарбонат натрия, LiI – иодид лития. Простые вещества называют, как правило, по названию соответствующего элемента: натрий, сера, ртуть, золото. Аллотропные модификации указывают дополнительно, например: белый фосфор, α-олово, или они имеют специальное название: озон O_3.

В некоторых случаях название соединения отражает его изотопный состав. Например, H_2 – протий, D_2O – оксид дейтерия или тяжелая вода, $^{235}UF_6$ – гексафторид урана – 235 и т. д.

ВОДОРОД. ВОДА

§ 35. ВОДОРОД В ПРИРОДЕ

Водород (лат. hydrogenium), символ H – первый химический элемент периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Атомный номер водорода 1, относительная атомная масса 1,0079. В природе встречаются два стабильных изотопа водорода – ^1H (протий) и ^2H, или D (дейтерий), а также один радиоактивный – ^3H, или T (тритий). Искусственно может быть получен неустойчивый изотоп ^4H.

Водород – самый распространенный элемент в космосе. Примерно половина массы Солнца и звезд состоит из водорода. Он составляет также основную часть газов межзвездного пространства. В недрах звезд водород находится в виде протонов – ядер атомов ^1_1H и служит сырьем термоядерных реакций. Земная кора содержит 0,15% водорода по массе. Водород входит в состав основного вещества Земли – воды и в целый ряд соединений, входящих в состав углей, нефти, природного газа, глины, а также всей биосферы – животных и растений. 16% всех атомов веществ Земли составляют атомы водорода. В свободном виде он содержится крайне редко – в основном в вулканических и других природных газах. В атмосфере Земли его также мало – 0,0001% по числу атомов.

§ 36. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

В лабораторных условиях водород получают при взаимодействии цинка с разбавленной кислотой:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

или паров воды с раскаленными железными стружками:

$$4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

В промышленности водород чаще всего получают путем конверсии метана (основного вещества природного газа):

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows 3H_2 + CO$$

В качестве побочного продукта значительные количества водорода образуются при газификации топлив. Так, при термическом разложении (пиролизе) нефти одним из продуктов является водород (с. 232). При газификации углей (обычно бурых) углерод реагирует с водой, образуя *водяной газ* – смесь водорода и оксида углерода (II):

$$H_2O + C = H_2 + CO$$

Водород также получают при коксовании углей, электролизе водных растворов кислот и щелочей.

Газообразный водород хранят и транспортируют в стальных баллонах зеленого цвета под большим давлением.

Особое значение разработка и совершенствование методов получения водорода приобретают в связи с тем, что водород является, по-видимому, единственным экологически чистым топливом.

§ 37. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычных условиях водород – самый легкий газ, почти в 15 раз легче воздуха. Водород имеет очень высокую теплопроводность, сравнимую по значению с теплопроводностью большинства металлов. В атмосфере водорода нагретое тело остывает в 6 раз быстрее, чем на воздухе. Причина такой высокой теплопроводности кроется в очень большой средней скорости теплового движения легких молекул водорода. Растворимость водорода в некоторых металлах очень велика. Например, в одном объеме палладия растворяется до 900 объемов водорода. Это свойство водорода используется для создания водородных аккумуляторов. Некоторые физические свойства водорода представлены в таблице 20.

Таблица 20. **Физические свойства водорода**

$t_{кип}$ –252,6 °C $t_{пл}$ –259,1 °C Растворимость в воде при 25 °C – 0,02% (по объему)	Плотность по воздуху 0,06952 Плотность по кислороду 0,06893 Плотность (г) при 0 °C 0,0899 г/л Плотность (ж) при $t_{кип}$ 0,071 г/см^3

§ 38. ХИМИЯ ВОДОРОДА

Атом водорода состоит из одного *протона* (ядро) и одного *электрона*. Это простейший атом, не имеющий аналогов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. Он способен терять электрон с образованием положительно заряженного *катиона* H^+ и в этом отношении сходен со щелочными металлами, которые также проявляют степень окисления +1. Однако катион H^+ представляет собой «голый» протон, в то время как ядра катионов щелочных элементов окружены электронными оболочками. Ион водорода имеет очень небольшой радиус – $0{,}53 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому в ходе химических реакций он легко проникает в электронные облака других атомов, причем связь может быть ковалентной.

Будучи химически связанным, водород сохраняет способность притягиваться другими электроотрицательными атомами с образованием присущей только ему *водородной связи*. Атом водорода может также и присоединять электрон, превращаясь в отрицательный ион – *анион* H^-. Электронная оболочка этого иона такая же, как у атома гелия He. В этом отношении он сходен с галогенами (с. 100), анионы которых имеют оболочки типа соседних благородных газов. Поэтому водород иногда относят не к I, а VII группе периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов, связанных ковалентно, т. е. путем обобществления электронов: $H\cdot + H\cdot = H:H$. Химическая активность молекулярного водорода в обычных условиях невысока. При высоких температурах он распадается (диссоциирует) на атомы, которые очень активны. Диссоциация происходит легче в присутствии



катализаторов - платины и других благородных металлов. Атомарный водород образуется при различных химических взаимодействиях, например при реакции цинка с соляной кислотой:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$$

Атомы водорода быстро реагируют между собой, соединяясь в молекулы. По этой причине в химии часто используют его в момент выделения (лат. in statu nascendi), т. е. в присутствии того вещества, с которым необходима реакция. В обычных условиях молекулярный водород взаимодействует лишь с наиболее активными элементами: в атмосфере фтора взрывается даже в темноте и на холоде, с хлором реагирует на свету и при нагревании. При этом образуются галогеноводороды HX (X — Cl, Br, I, F):

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

С кислородом водород при нагревании образует воду:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

В процессе этой реакции выделяется значительное количество теплоты. Смесь двух объемов водорода с одним объемом кислорода при поджигании взрывается; она носит название гремучего газа. При повышенном давлении и температуре водород реагирует с азотом (с. 243):

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows \underset{\text{аммиак}}{2NH_3}$$

Эта реакция обратима. Аналогично протекает взаимодействие водорода с серой:

$$H_2 + S \rightleftarrows \underset{\text{сероводород}}{H_2S}$$

Со многими металлами водород вступает в реакции при повышении температуры и давления с образованием гидридов. Со щелочными металлами он образует *солеобразные гидриды* (например, NaH). Здесь водород выступает в качестве окислителя. Во всех других случаях он *восстановитель*.

Водород входит в состав кислот и щелочей. Количество (концентрация) ионов водорода H^+ определяет кислотность среды и оказывает огромное влияние на ход многих химических и биологических процессов.

§ 39. ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА

Как наиболее легкий из газов, водород служит для наполнения воздушных шаров (ранее и дирижаблей). Однако пожароопасность водородных летательных аппаратов резко ограничивает его применение как наполнителя. В ракетной технике водород используется как топливо при сгорании его в атмосфере кислорода. К числу наиболее перспективных применений водорода относится производство топливных элементов, в которых «горючее» (водород) подается в виде катионов через вещество (твердый электролит), способное пропускать ионы H^+. Водородное пламя используется в кислородно-водородных горелках для сварки и резки металлов. Области применения водорода весьма разно-

4 Зак. 4085 Ю. Д. Третьяков

образны, но все связаны с его восстановительными свойствами. Это производство аммиака и соляной кислоты, получение особо чистых металлов, органический синтез и т. д. Изотопы водорода дейтерий и тритий необходимы в термоядерной технике, призванной в будущем обеспечить человечество неисчерпаемой энергией.

Водород является удобным энергоносителем, что послужило основой создания атомно-водородной энергетики. Избыточная энергия, вырабатываемая атомной электростанцией, может быть запасена в виде водорода, получаемого, например, электролизом воды. Хранение водорода в больших масштабах в виде газа неудобно, поэтому разрабатывают методы хранения и транспортировки водорода в компактном виде. В перспективе предусмотрено получение металлического твердого водорода при сверхвысоких давлениях. Уже сейчас для хранения и транспортировки водорода в скрытой форме используют твердые и жидкие гидриды. Особый интерес представляют процессы гидрирования ароматических углеводородов. Так, при гидрировании бензола водород связывается с образованием циклогексана:

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$$

Полученный таким образом циклогексан можно транспортировать по трубам или в цистернах к потребителям, где осуществляется обратный процесс дегидрирования:

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

При этом на дегидрирование расходуется всего около 30% запасенной энергии, которая выделяется, например, при сжигании образовавшегося водорода в кислороде. Следовательно, около 70% запасенной от АЭС энергии может быть использовано.

Для получения водорода в промышленных масштабах перспективна реакция разложения сероводорода, поскольку энергозатраты на этот процесс в 15 раз меньше, чем на разложение воды.

§ 40. ВОДА. ЕЕ РОЛЬ В ПРИРОДЕ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Важнейшее химическое соединение водорода – **вода**. Вода (оксид водорода) содержит 88,6% кислорода и 11,4% водорода (по массе), что отвечает формуле H_2O.

Вода – наиболее распространенное соединение на Земле. Водная оболочка Земли – *гидросфера* – занимает около 71% земной поверхности. В связанном виде вода находится и в земной коре. Известно, что при плавлении 1 км^3 гранита может выделиться 26 млн.т воды. Вода играла и играет определяющую роль в геологической истории Земли в формировании климата и погоды, в круговороте веществ, в физиологической и биологической сферах жизни.

Вода – жидкость без цвета и запаха. Она имеет самую высокую теплоемкость среди жидкостей. Плотность воды в отличие от других жидкостей по мере охлаждения возрастает не монотонно, а имеет максимум при + 4 °C и затем несколько уменьшается. При кристаллизации плотность резко уменьшается и составляет для льда 0,91 г/см^3. Теплота плавления льда аномально высока; например, она в 13,5 раза



выше, чем у свинца. Физические свойства воды представлены в таблице 21.

Таблица 21. **Физические свойства воды**
(при атмосферном давлении)

$t_{кип}$ 100 °C $t_{пл}$ 0 °C Теплоемкость воды 4,184 кДж/(кг · К)	Относительная молекулярная масса 18,016 Плотность при 20 °C 0,9982 г/см³ Теплоемкость льда при 0 °C 2,038 кДж/(кг · К)

Необычные свойства воды объясняются ее строением. Молекула воды нелинейна – угол между связями H — O — H равен 104°27′. Связи H — O ковалентны, однако они полярны, т. е. некоторый положительный заряд несут атомы водорода, а отрицательный – атом кислорода. Вследствие этого связанный атом кислорода способен притягивать атом водорода соседней молекулы с образованием водородной связи, что существенно повышает общую энергию связи. Таким образом, молекулы в воде *ассоциированы*.

§ 41. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Химические свойства воды также определяются ее составом и строением. Молекулу воды можно разрушить только энергичным внешним воздействием. Вода начинает заметно разлагаться только при 2000 °C (термическая диссоциация) или под действием ультрафиолетового излучения (фотохимическая диссоциация). На воду действует также радиоактивное излучение. При этом образуются водород, кислород и *пероксид водорода* H_2O_2. Щелочные и щелочноземельные металлы разлагают воду с выделением водорода при обычной температуре, а магний и цинк – при кипячении. Железо реагирует с водяными парами при красном калении. Благородные металлы с водой не реагируют.

Вода взаимодействует со многими неметаллами. Так, атомный кислород превращает воду в пероксид водорода:

$$H_2O + O = H_2O_2$$

Вода «горит» в струе фтора. Хлор при 100 °C или на свету разлагает воду с выделением атомного кислорода:

$$H_2O + Cl_2 = HCl + HClO$$
$$HClO = HCl + O$$
$$\overline{H_2O + Cl_2 = 2HCl + O}$$

Растворимые в воде солеобразующие оксиды, взаимодействуя с ней, дают кислоты и основания. Многие соли и некоторые другие вещества гидролизуются водой, например соли алюминия:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H^+$$
$$Al(OH)^{2+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+$$
$$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+$$

ГАЛОГЕНЫ

§ 42. ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галогены (от греч. «хальс» – соль и «геннао» – рождаю) – химические элементы главной подгруппы VII группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At – неметаллы. В последнем электронном слое атомов галогенов 7 электронов (электронная конфигурация $s^2 p^5$). Это обусловливает самое характерное свойство галогенов – присоединение электрона с образованием однозарядного аниона, имеющего оболочку ближайшего инертного элемента, например:

$$Cl + \bar{e} = Cl^-$$

Иначе говоря, *галогены* – это *окислители*. Они соединяются с очень многими химическими элементами, образуя *галогениды*. Галогены реагируют с подавляющим большинством металлов и неметаллов непосредственно, за исключением кислорода, углерода, азота и благородных газов. Фтор реагирует даже с ксеноном. Связи галогенов с металлами главных подгрупп I и II групп носят преимущественно *ионный* характер, с остальными – в основном *ковалентный*.

В свободном состоянии галогены состоят из двухатомных молекул: F_2, Cl_2, Br_2, I_2.

Физические свойства галогенов закономерно изменяются (табл. 22). От фтора к иоду растет плотность, увеличиваются размеры атомов, повышаются температуры кипения и плавления, усиливается окраска простых веществ (табл. 23).

Таблица 22. **Физические свойства галогенов**

Элемент, атомный номер	Относительная атомная масса	Конфигурация внешнего электронного слоя	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ
F, 9	18,9984	$2s^2 2p^5$	0,064	0,133	15,8
Cl, 17	35,453	$3s^2 3p^5$	0,099	0,181	13,07
Br, 35	79,904	$4s^2 4p^5$	0,114	0,196	11,844
I, 53	126,9045	$5s^2 5p^5$	0,133	0,220	10,45

Таблица 23. **Свойства простых веществ, образованных атомами галогенов**

Формула	$t_{кип}$, °С	$t_{пл}$, °С	Внешний вид
F_2	– 188,2	– 219,7	Бледно-желтый газ
Cl_2	– 34,1	– 101,0	Желто-зеленый газ
Br_2	59,2	– 7,2	Темно-бурая жидкость
I_2	185,5	113,6	Темно-серые кристаллы с металлическим блеском



В подгруппе с увеличением атомной массы окислительная способность свободного галогена падает. Поэтому каждый предыдущий галоген вытесняет последующий из его соединений с металлами и водородом, например:

$$2KCl_{тв} + F_2 = 2KF_{тв} + Cl_2$$

Вследствие высокой активности галогены в природе встречаются только в связанном виде – в химических соединениях, главным образом в солях, которые и служат сырьем для их получения.

Химические свойства галогенов наиболее удобно рассмотреть на примере хлора.

§ 43. ХИМИЯ ХЛОРА И ХЛОРОВОДОРОДА

Хлор (от греч. «хлорос» – *зеленый*) получил свое название в 1810 г., когда английский химик Г. Дэви впервые установил, что это простое вещество. В природе хлор широко распространен – 0,017% (по массе) в земной коре. Наиболее известные его минералы – галит NaCl (поваренная соль, каменная соль), сильвин KCl, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др. Мировые запасы каменной соли в недрах Земли составляют $3,5 \times 10^{15}$ т. Очень много хлоридов растворено в гидросфере, особенно в морях и океанах.

При нормальных условиях газообразный хлор почти в 2,5 раза тяжелее воздуха (1 л Cl_2 весит 3,24 г). Хлор растворяется в воде с образованием желтоватой *хлорной воды*. Один объем воды поглощает около двух объемов хлора при комнатной температуре. Хлор очень ядовит, раздражает слизистые оболочки даже в очень малых концентрациях (0,001 мг на 1 л воздуха).

Хлор легко присоединяет электрон и образует хлориды со степенью окисления –1 (NaCl и др.). Известны и положительные степени окисления хлора, вплоть до +7, например: ClF, ClO_2, $KClO_3$, $KClO_4$. Хлор – сильный окислитель. Он непосредственно реагирует с металлами и неметаллами:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$
$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$

При взаимодействии хлора с водородом образуется хлороводород HCl:

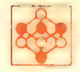
$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

При обычных условиях реакция идет очень медленно, но при сильном нагревании или при освещении происходит взрыв. Природа этого процесса установлена немецким ученым В. Нернстом. Эта реакция – классический пример *неразветвленной цепной реакции*. При такой реакции молекула Cl_2 поглощает квант света и диссоциирует с образованием двух активных атомов:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$$

Затем каждый такой атом реагирует с молекулой H_2:

$$H_2 + Cl\cdot = HCl + H\cdot$$



Далее атомный водород взаимодействует с новой молекулой Cl_2:

$$H\cdot + Cl_2 = HCl + Cl\cdot \text{ и т. д.}$$

Эта реакция протекает лавинообразно, что и приводит к взрыву.

Хлороводород – бесцветный газ с резким запахом. При нормальном давлении сжижается при – 84,8 °C, затвердевает при – 114,2 °C. Он несколько тяжелее воздуха: 1 л HCl имеет массу 1,64 г. Молекула HCl весьма прочна и распадается на хлор и водород лишь при 1500 °C. Хлороводород хорошо растворим в воде (до 500 объемов на один объем воды) с образованием *соляной кислоты;* на влажном воздухе он дымит, образуя с парами воды капельки кислоты.

В отсутствие влаги хлороводород не слишком активен. При нагревании на воздухе до 400–500 °C в присутствии хлорида меди (II) он горит:

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

В лабораторных условиях хлороводород получают взаимодействием сухой поваренной соли с концентрированной серной кислотой:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$$

Основной промышленный способ получения хлороводорода – прямой синтез из элементов. Сырьем служат хлор и водород, получаемые при электролизе (с. 82) раствора поваренной соли.

Хлороводород – важный продукт химической промышленности. Используют его главным образом для производства соляной кислоты.

Соляная кислота – раствор хлороводорода HCl в воде – одноосновная. Это бесцветная жидкость с резким запахом хлороводорода; техническая кислота обычно окрашена примесями в желтый цвет. Максимальная концентрация соляной кислоты – 36% HCl, плотность 1,18 г/см^3. Соляная кислота – одна из самых сильных кислот. Она энергично реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, образуя хлориды, например:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

С сильными окислителями соляная кислота ведет себя как восстановитель:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Эта реакция может служить для получения хлора в лабораторных условиях.

Соляная кислота нейтрализует основания с образованием солей:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

При взаимодействии соляной кислоты с солями слабых кислот вытесняет последние:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Соляная кислота – типичный представитель галогеноводородных кислот и один из важнейших продуктов химической промышленности. Из-за высокой химической активности соляную кислоту хранят и перевозят в стальных сосудах, покрытых изнутри специальной резиновой пленкой (гуммированных), или в стеклянных бутылях.



Хлор не соединяется непосредственно с углеродом, азотом и кислородом. Оксиды хлора – эндотермичные нестойкие соединения и могут быть получены только косвенным путем. С мелкодисперсной серой хлор уже на холоду образует дихлорид дисеры:

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2 (Cl—S—S—Cl)$$

Известны также дихлорид серы SCl_2 и тетрахлорид серы SCl_4.

Сжиганием фосфора в струе сухого хлора получают трихлорид фосфора PCl_3. В нормальных условиях это бесцветная жидкость с резким запахом, напоминающим запах хлороводорода. Во влажном воздухе она сильно дымит вследствие гидролиза:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Трихлорид фосфора – эффективное хлорирующее средство.

При взаимодействии трихлорида фосфора с избытком хлора образуются белые кристаллы пентахлорида PCl_5, распространенного хлорирующего реактива.

Хлор растворим в воде. Раствор хлора в воде (хлорная вода) имеет сильнокислую реакцию, поскольку при растворении хлор реагирует с водой на холоду по реакции диспропорционирования с образованием соляной и хлорноватистой кислот, находящихся в равновесии с исходными реагентами (молекулярным хлором и водой):

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

Реакция обратима, причем при обычных условиях в насыщенном растворе гидролизовано около трети растворенного хлора.

При пропускании хлора в охлажденный раствор щелочи образуется смесь растворов хлорида и гипохлорита:

$$Cl_2 + 2KOH = KCl + KOCl + H_2O$$

При взаимодействии с гидроксидом кальция образуется *хлорная известь* – смешанная соль соляной и хлорноватистой кислот:

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OCl \end{matrix} + H_2O$$

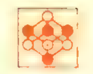
§ 44. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

Известны следующие оксиды хлора: Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6 и Cl_2O_7. Все они, за исключением бесцветного Cl_2O_7, имеют желтую или оранжево-красную окраску, эндотермичны и, как следствие, неустойчивы. Особенно это относится к оксидам ClO_2 и Cl_2O_6, содержащим нечетное число электронов (молекула Cl_2O_6 – димер ClO_3). Все оксиды хлора – очень сильные окислители, взрывоопасны.

Оксиды хлора легко реагируют с водой, образуя кислородсодержащие кислоты: хлорноватистую HOCl, хлористую HOClO ($HClO_2$), хлорноватую $HOClO_2$ ($HClO_3$) и хлорную $HOClO_3$ ($HClO_4$).

Оксид Cl_2O – кислотный оксид хлорноватистой кислоты:

$$Cl_2O + H_2O = 2HOCl$$



ClO_2 – смешанный кислотный оксид хлористой и хлорноватой кислот:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

Cl_2O_6 – также смешанный кислотный оксид, но уже хлорноватой и хлорной кислот:

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$$

Cl_2O_7 – бесцветная жидкость при нормальных условиях – кислотный оксид хлорной кислоты:

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

Свободные кислородсодержащие кислоты хлора не слишком устойчивы. Самое прочное соединение – хлорная кислота.

Другие хлорсодержащие кислоты, перечисленные в этом параграфе, не могут быть выделены в чистом виде и существуют только в растворе. Все они проявляют свойства сильных окислителей, причем в присутствии восстановителей хлор в положительных степенях окисления восстанавливается до хлорид-иона:

$$2Zn + 4HClO_3 = 2ZnCl_2 + 2H_2O + 5O_2$$

В отличие от слабых кислот $HClO$ и $HClO_2$ в водных растворах соединения $HClO_3$ и $HClO_4$ – сильные кислоты.

Кислородсодержащие кислоты хлора образуют соответствующие соли, например: гипохлорит натрия $NaOCl$, хлорит калия $KClO_2$, хлорат калия (бертолетова соль) $KClO_3$, перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$. Соли хлорноватистой кислоты (гипохлориты) и хлористой (хлориты) в свободном состоянии неустойчивы и являются сильными окислителями в водных растворах. Растворы хлоратов и перхлоратов щелочных металлов, напротив, устойчивы, показывают нейтральную реакцию и не проявляют окислительных свойств. Хлораты и перхлораты могут быть выделены в свободном состоянии.

При нагревании все перхлораты разлагаются с отщеплением кислорода, например:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

При разложении перхлоратов лития, натрия, щелочноземельных металлов и металлов III группы одновременно протекает другая реакция, например:

$$2Ca(ClO_4)_2 = 2CaO + 2Cl_2 + 7O_2$$

Перхлораты очень гигроскопичны и используются как осушители. Основное их применение – окислители ракетного топлива.

Хлораты разлагаются гораздо легче, причем вначале диспропорционируют с образованием перхлората:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2,$$

а затем, при более сильном нагревании, разлагается уже перхлорат.

В твердом состоянии, особенно в присутствии восстановителей, хлораты реагируют от трения или удара со взрывом, что используется в спичечной промышленности и пиротехнике:

$$KClO_3 + S = KCl + SO_3$$



§ 45. ХИМИЯ БРОМА И ИОДА

Бром Br непосредственно реагирует со многими элементами, наиболее энергично – с алюминием:

$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$$

Свободный бром чрезвычайно ядовит. Жидкий бром вызывает тяжелые ожоги. В лаборатории обычно применяют его раствор в воде – *бромную воду*.

Кристаллический **иод** при нагревании и нормальном давлении переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. Процесс называют *возгонкой* (обратный процесс – *сублимацией*). Этим свойством иода пользуются для его очистки. В воде иод растворим плохо (в 1 л H_2O всего 0,34 г I_2). Такой раствор называют *иодной водой*. Гораздо лучше иод растворим в органических растворителях. Спиртовой раствор иода применяют как антисептическое кровоостанавливающее средство.

Иод I в степени окисления +1 может образовывать ионные соединения, например I^+NO_3.

Бромоводород и иодоводород во многом схожи с хлороводородом. При растворении в воде они образуют сильные кислоты HBr и HI.

Аналитически ионы галогенов можно определить по характерным качественным реакциям. Так, при взаимодействии растворов галогенидов (кроме фторидов) с нитратом серебра образуются нерастворимые осадки, например:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

AgCl – белый осадок, AgBr – светло-желтый, AgI – желтый. Хлорная вода оксиляет ион Br^- до свободного брома с характерным желто-бурым окрашиванием. Иод определяют по характерной реакции с крахмалом, сопровождающейся синим окрашиванием. Хлорная вода окисляет иодид-анион до свободного иода с окрашиванием раствора в бурый цвет.

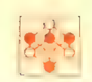
От хлора к иоду восстановительные свойства галогеноводородных кислот усиливаются.

Так, соляная кислота не окисляется молекулярным кислородом, бромоводородная окисляется очень медленно, а иодоводородная (на свету) легко:

$$O_2 + 4HI = 2H_2O + 2I_2$$

Аналогия брома и иода с хлором в кислородных соединениях выражена в значительно меньшей степени и ограничивается главным образом кислотами типов НОГал и $НГалО_3$ и их солями.

Бромная кислота в отличие от хлорной и иодной в свободном виде неустойчива, и окислительные свойства у нее проявляются гораздо сильнее, чем у хлорной, хотя по силе эти кислоты примерно одинаковы. Иодная же кислота является слабой кислотой и обнаруживает свойства многоосновной кислоты, поскольку образует соли, отвечающие замещению пяти атомов водорода атомами металла, например Na_5IO_6. Это неудивительно, так как крупный атом иода координирует вокруг себя больше атомов кислорода, чем бром или хлор (6 вместо 4). Такая же тенденция проявляется в других группах периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.



Соединения иода играют важную роль в регулировании обмена веществ в организме человека.

Бромид и иодид калия широко применяют в медицине, в лекарственной дозировке они абсолютно нетоксичны. В быту, к сожалению, эти соли часто называют «бром» и «иод», что иногда приводит к опасной путанице, принимая во внимание агрессивность свободных галогенов.

§ 46. ФТОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

По сравнению с хлором **фтор** F гораздо более активен. Он реагирует почти со всеми химическими элементами, со щелочными и щелочноземельными металлами даже на холоде. Некоторые металлы (Mg, Al, Zn, Fe, Cu, Ni) на холоде устойчивы к действию фтора из-за образования пленки фторидов. Фтор – самый сильный окислитель из всех известных элементов. Он единственный из галогенов не способен проявлять положительные степени окисления. При нагревании фтор реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом и платиной. Он образует ряд соединений с кислородом, причем это единственные соединения, в которых кислород электроположителен (например, дифторид кислорода OF_2). В отличие от оксидов эти соединения называют *фторидами кислорода*.

Вода горит в струе фтора бледно-фиолетовым пламенем:

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$

Фтор взаимодействует даже с некоторыми благородными газами с образованием солеобразных фторидов (например, XeF_4).

Фтороводород в отличие от других галогеноводородов при растворении в воде образует более слабую *плавиковую* кислоту (до 10% HF). Меньшая активность плавиковой кислоты связана с образованием ассоциированных молекул H_2F_2 за счет водородных связей. Однако в некоторых случаях плавиковая кислота вступает в реакции, не характерные для других галогеноводородов. Так, она разъедает стекло, взаимодействуя с кремнеземом:

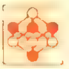
$$4HF + SiO_2 = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Хранят плавиковую кислоту в полиэтиленовой или тефлоновой посуде. При попадании на кожу плавиковая кислота вызывает долго не заживающие язвы, очень ядовита. В смеси с серной кислотой она применяется для вскрытия редкометаллических руд.

ПОДГРУППА КИСЛОРОДА

§ 47. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Главная подгруппа VI группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, называемая также *подгруппой кислорода*, состоит из пяти элементов: кислорода O, серы S, селена Se, теллура Te и полония Po (последний радиоактивен). Внешние электронные слои их атомов содержат 6 электронов и имеют конфигурацию s^2p^4. Главная особенность этих элементов – способность присоединять 2 электрона с



образованием восьмиэлектронного слоя ближайшего инертного элемента, т.е. проявление степени окисления −2:

$$O + 2\bar{e} = O^{-2}$$

Помимо этого, данные элементы способны проявлять и положительные степени окисления вплоть до +6, за исключением кислорода (только до +2). Элементы подгруппы кислорода относят к неметаллам.

Как видно из таблицы 24, физические свойства элементов закономерно изменяются с увеличением атомной массы: усиливается окраска, увеличиваются температуры плавления и кипения.

Элементы подгруппы кислорода также называют халькогенами.

Таблица 24. **Физические свойства элементов главной подгруппы VI группы**

Элемент, атомный номер	Относительная атомная масса	Электронная конфигурация внешнего слоя	Атомный радиус, нм	Ионный радиус $Э^{-2}$, нм
O, 8	15,9994	$2s^2 2p^4$	0,066	0,136
S, 16	32,064	$3s^2 3p^4$	0,104	0,182
Se, 34	78,96	$4s^2 4p^4$	0,16	0,193
Te, 52	127,60	$5s^2 5p^4$	0,17	0,211

§ 48. КИСЛОРОД

Кислород (лат. oxygenium) в природе имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O, среднее содержание которых 99,759, 0,037 и 0,204% от общего числа атомов кислорода соответственно. В свободном состоянии находится в виде двух аллотропных модификаций – кислород O_2 и озон O_3.

Аллотропия – способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся лишь числом атомов в молекуле, либо строением (с. 126).

Кислород относят к первой категории аллотропных элементов. Кислород в нормальных условиях – газ без цвета и запаха, озон – газ с характерным резким, но приятным запахом (табл. 25).

Таблица 25. **Свойства простых веществ, образованных атомами халькогенов**

Название	Формула	Состояние при нормальных условиях	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Кислород	O_2	Бесцветный газ	−218,7	−183
Озон	O_3	Бесцветный газ	−192	−112
Сера	S	Твердое вещество желтого цвета	119,3	444,6
Селен	Se	Серое кристаллическое вещество	217	685
Теллур	Te	Серебристо-белое кристаллическое вещество	449,9	990

Кислород на нашей планете играет исключительно важную роль. Вместе с азотом и незначительным количеством других газов свободный кислород образует атмосферу Земли (23,15% по массе, или 20,95% по объему, всего $1{,}5 \cdot 10^{18}$ кг кислорода). В гидросфере содержится $1{,}5 \cdot 10^{16}$ кг растворенного кислорода (т. е. 1% от атмосферного). Запасы связанного кислорода в гидросфере исключительно велики (с. 98). В земной коре 58% атомов – это атомы связанного кислорода (47,0% по массе).

Практически весь свободный кислород Земли возник и сохраняется в результате процесса фотосинтеза:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{хлорофилл, свет}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Процессы дыхания, горения и гниения связывают атмосферный кислород. Указанная выше реакция идет в обратном направлении с выделением теплоты. Сочетание процессов фотосинтеза и связывания кислорода составляет круговорот кислорода в природе.

Ядро атома кислорода содержит 8 протонов; 8 электронов его атома располагаются на электронных слоях: 2 электрона на $1s^2$-орбитали и 6 – на внешнем слое (конфигурация $2s^2\,2p^4$). Отрыв электронов требует очень большой энергии; только фтор способен окислять кислород с образованием дифторида кислорода OF_2. Во всех остальных случаях степень окисления – 2. Молекула кислорода двухатомна. Замечательная особенность молекулы O_2 – наличие двух неспаренных электронов: это приводит к *парамагнетизму кислорода*, т. е. свойству молекул ориентироваться в направлении магнитного поля. Структура молекулы кислорода может быть представлена так:

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

Кислород малорастворим в воде (5 объемов в 100 объемах воды), но все же лучше, чем другие газы атмосферы, поэтому вода обогащается кислородом. Плотность кислорода при нормальных условиях $\rho = 1{,}429$ г/л. При $-183\,°C$ кислород конденсируется в бледно-голубую жидкость ($\rho = 1{,}13$ г/см^3), а при $-218{,}7\,°C$ образует синие кристаллы.

В промышленности жидкий кислород получают сжижением воздуха с помощью холодильных машин. От азота жидкий кислород можно отделить путем испарения азота за счет разницы в температурах кипения (у азота она ниже).

В лабораторных условиях кислород получают разложением перманганата калия при нагревании:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Для этой цели используют также сурик Pb_3O_4, оксид ртути HgO, бертолетову соль $KClO_3$, селитру KNO_3.

Кислород выделяется при разложении пероксида водорода (особенно бурно в присутствии катализаторов – платины, солей железа и др.). Это явление объясняется тем, что в *пероксидах имеется связь* O – O, поэтому все они легко отщепляют кислород:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$



Пероксиды используют для обеспечения космонавтов кислородом (например, на кораблях «Восток» и «Восход»). Выделяющийся при дыхании оксид углерода (IV) одновременно поглощается щелочью:

$$4KO_2 + 2H_2O = 4KOH + 3O_2$$
$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

уравнение суммарного процесса, поддерживающего кислородную атмосферу в кабине космического корабля:

$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$$

Кислород – активный неметалл. Известны его соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. С галогенами, криптоном, ксеноном, золотом и платиновыми металлами он непосредственно не реагирует, и их соединения получают косвенным путем. Со всеми остальными элементами кислород соединяется непосредственно. Эти процессы обычно сопровождаются выделением теплоты (экзотермичны).

Наиболее активно окисляются щелочные и щелочноземельные металлы, причем в зависимости от условий образуются оксиды и пероксиды:

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$
$$Ba + O_2 = BaO_2$$

При одновременном выделении энергии в виде теплоты и света самоускоряющийся процесс окисления с участием газовых фаз называют *горением*.

Некоторые металлы в обычных условиях окисляются лишь с поверхности (например, хром или алюминий). Образующаяся пленка оксида препятствует дальнейшему взаимодействию. Повышение температуры и уменьшение размеров частиц металла всегда ускоряют окисление. Так, железо в нормальных условиях окисляется медленно. При температуре же красного каления (400 °С) железная проволока горит в кислороде:

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

Тонкодисперсный железный порошок – *пирофорное железо* – самовоспламеняется на воздухе уже при обычной температуре.

При нагревании сера, углерод и фосфор горят в кислороде. Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при 1200 °С или в электрическом разряде:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$$

О реакции кислорода с водородом читайте на с. 97.

Водородные соединения горят в кислороде, например:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O \text{ (при избытке } O_2\text{)}$$
$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O \text{ (при недостатке } O_2\text{)}$$
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Последняя реакция – основной процесс сгорания природного газа.

Кислород находит самое разнообразное применение: при выплавке чугуна и стали (дутье), при обжиге сульфидных руд в производстве цветных металлов, в ацетиленовых горелках ($t = 3000$ °С). Жидкий



кислород – окислитель топлива в ракетных двигателях. Кислород применяют в медицинской практике и различных химических производствах. Соединения кислорода – оксиды металлов – составляют основу современных неорганических материалов для электронной техники.

Последнее достижение в этой области – сенсационное открытие сверхпроводимости при температуре кипения жидкого азота в сложных оксидах бария, иттрия и меди.

§ 49. СЕРА И ЕЕ СВОЙСТВА

Элементы подгруппы кислорода в значительной мере отличаются от кислорода по свойствам. Главное их отличие состоит в способности проявлять положительные степени окисления, вплоть до + 6. Важнейшим элементом среди них (и наиболее типичным) является **сера.** Природная сера (лат. sulfur) состоит из четырех стабильных изотопов: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%), ^{36}S (0,02%). Русское название элемента происходит от древнеиндийского (санскритск.) «сира» – *светло-желтый.* В номенклатуре химических соединений производные серы часто обозначаются приставкой «тио» (от греч. «тейон» – *божественный*).

Сера – очень распространенный элемент: земная кора содержит 0,047% серы по массе, а Земля в целом – 0,7%. Главная масса серы находится в глубинах Земли, в ее мантии, между корой и ядром на глубине 1200–1300 км. Здесь залегает мощный слой сульфидов металлов. В земной коре встречается как свободная (самородная) сера, так и сульфидные руды: пирит FeS_2, медный колчедан (халькопирит) $CuFeS_2$, галенит (свинцовый блеск) PbS, цинковая обманка (сфалерит) ZnS. Большие количества серы содержатся в залежах нерастворимых сульфатов: гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрита $CaSO_4$ и барита $BaSO_4$. В морской воде растворены сульфаты магния, натрия и калия. В вулканических газах обнаруживают сероводород H_2S и оксид серы (IV) SO_2.

Круговорот серы в природе поддерживается микроорганизмами. При их участии сульфиды окисляются до сульфатов, сульфаты поглощаются живыми организмами, где сера восстанавливается и входит в состав белков. При гниении отмерших организмов сера возвращается в круговорот.

Молекула серы при обычных условиях и до 150 °C состоит из 8 атомов, соединенных в виде кольца (типа короны). В парах серы при $t_{кип}$ = 444,6 °C присутствуют также молекулы S_6, S_4 и S_2, причем с повышением температуры многоатомные молекулы распадаются и при 900 °C существуют лишь молекулы S_2. При дальнейшем нагревании они диссоциируют на атомы. При этом окраска паров серы изменяется от оранжевой до бесцветной. Это объясняется тем, что сера относится к числу элементов, проявляющих аллотропию. Молекулы серы при комнатной температуре образуют кристаллы ромбической α-S (ρ = 2,07 г/см^3). При 95,5 °C α-S превращается в моноклинную β-S (ρ = 1,96 г/см^3). β-S плавится при 119,3 °C. Расплавленная сера при 187 °C становится очень вязкой и при этом темнеет. Считают, что при этом кольца S_8 разрываются и происходит полимеризация: $nS_8 = (S_8)_n$.

Образуются спиралевидные длинные молекулы (до 10 000 атомов серы). При дальнейшем нагревании вязкость расплава уменьшается, так



как длинные цепи рвутся на более короткие. При быстром охлаждении такого расплава, например при выливании расплава серы (200–300 °C) в холодную воду, атомы серы не образуют кристаллы α-S. Вместо этого получается пластическая сера – очень эластичный материал, способный растягиваться в 10 раз по длине. Однако через несколько дней такая метастабильная (неустойчивая) пластическая сера переходит в хрупкую кристаллическую α-S.

Сера нерастворима в воде, но немного растворяется в бензине, спирте и других органических растворителях. Она хорошо растворима в жидком сероуглероде CS_2 и тетрахлориде олова $SnCl_4$. Теплоту и электричество проводит плохо. Она типичный диэлектрик (изолятор). При трении о кожу сера заряжается отрицательно.

Ядро атома серы содержит 16 протонов. Из 16 электронов атома 10 находятся на внутренних слоях и образуют оболочку типа неона (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$). Внешний слой электронной оболочки атома серы содержит 6 электронов. При взаимодействии с электроположительными элементами сера способна принимать недостающие до восьмиэлектронного слоя 2 электрона, проявляя, как и кислород, степень окисления –2. Но благодаря большому радиусу и меньшей энергии связи внешних электронов сера (а также селен и теллур) способна отдавать электроны, проявляя степень окисления от +2 до +6.

Среди металлов лишь золото, платина и рутений при любых условиях устойчивы по отношению к сере. При комнатной температуре сера окисляет щелочные и щелочноземельные металлы, медь, серебро и ртуть с образованием сульфидов. При поджигании магниевой стружкой смесь порошков алюминия и серы бурно реагирует:

$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

(роль катализатора может выполнить и небольшое количество теплой воды).

Из неметаллов только азот и иод не реагируют с серой непосредственно. С кислородом, хлором и бромом реакция идет при нагревании. Сжигание серы на воздухе приводит к образованию *оксида серы* (IV):

$$S + O_2 = SO_2$$

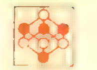
Оксид серы (VI) образуется в заметных количествах только в присутствии платины или оксида ванадия (V) V_2O_5. С водородом сера реагирует при нагревании:

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S$$

Эта реакция обратима, причем до 350 °C равновесие сдвинуто вправо, а при более высоких температурах сероводород разлагается. При взаимодействии фтора с серой получается газообразный и химически инертный гексафторид SF_6. Все остальные галогениды серы – ядовитые жидкости, легко разрушающиеся водой. Фосфор образует с серой сульфиды P_2S_3 и P_2S_5 (при нагревании без доступа воздуха). Углерод при 800–900 °C дает с серой сероуглерод CS_2 (аналог оксида углерода (IV) CO_2).

Элементарная сера – восстановитель. Она реагирует с такими сильными окислителями, как HNO_3, $KClO_3$, $KMnO_4$ и т. п.:

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$



Для серы характерны окислительно-восстановительные реакции, при которых степень ее окисления изменяется по цепочке -2, 0, +4, +6:

$$\overset{-2}{H_2S} \leftrightarrow \overset{0}{S} \leftrightarrow \overset{+4}{SO_2} \leftrightarrow \overset{+6}{SO_3}$$

и сульфиды; H_2SO_3 и сульфиты; H_2SO_4 и сульфаты

Атомы серы в разных степенях окисления способны реагировать между собой, например:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$
$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ содержит один атом серы формально в степени окисления +6, а другой – в степени –2:

```
Na—O
     \
      S → O
     /
Na—O  ↓
      S
```

Строение иона $[S_2O_3]^{2-}$ таково, что три атома кислорода и один атом серы образуют пирамиду, в центре которой находится второй атом серы. Эту пирамиду можно рассматривать как искаженный тетраэдр – аналог иона SO_4^{2-}, в котором один из атомов кислорода заменен на атом серы. *Тиосерная кислота* неустойчива, но раствор ее в безводном эфире может быть получен из H_2S и SO_3:

$$H_2S + SO_3 \xrightarrow{\text{эфир}} H_2S_2O_3$$

Для соединений серы характерна способность к образованию связи между атомами серы (ср. аналогичные пероксиды). При этом образуются полисульфиды:

$$Na_2S + nS = Na_2S_{n+1} \; (n \text{ от } 1 \text{ до } 8)$$

Связь сера – сера образуется по донорно-акцепторному механизму, но сохраняет некоторую степень полярности из-за несимметричного распределения электронной плотности вокруг центрального атома серы.

Минерал пирит FeS_2 является персульфидом, поскольку содержит группировку $[S_2]$, играющую роль аниона ($Fe^{+2}[S_2]^{-2}$). Атомы серы в персульфид-ионе связаны между собой ковалентной связью. В кристалле пирита, который до некоторой степени можно рассматривать как аналог кристалла поваренной соли NaCl, атомы железа занимают позиции натрия, а позиции хлора заняты «гантелью» из атомов серы.

В последнее время возник вопрос об использовании сероводорода как сырья для получения дешевого водорода и серы одновременно. Дело в том, что разведанные и перспективные месторождения природного газа (например, в Прикаспии) содержат до 25% сероводорода. При комплексной переработке газового сырья может быть получено около 300 000 т водорода и 5 млн. т серы в год.

§ 50. СЕРНАЯ КИСЛОТА

Серу применяют главным образом для производства серной кислоты H_2SO_4 – одного из продуктов химической промышленности. Примерно четверть мирового производства серы идет на получение гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$, необходимого для получения бумаги. Сера также применяется для вулканизации каучука в производстве резины, для производства спичек, ядохимикатов и в других областях органического синтеза.

Важнейшее соединение серы – **серная кислота** H_2SO_4. Это сильная двухосновная кислота, отвечающая степени окисления серы + 6. Безводная серная кислота – вязкая, маслообразная, бесцветная жидкость $\rho = 1{,}84$ г/см^3, $t_{пл} = 10{,}45$ °С, $t_{кип} = 296{,}2$ °С. Серная кислота образуется при взаимодействии оксида серы (VI) с водой:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Серная кислота смешивается с водой в любых отношениях, причем растворение идет с большим выделением теплоты. При приготовлении растворов серной кислоты ее *всегда приливают к воде*, а не наоборот, во избежание разбрызгивания из-за вскипания воды (при попадении на кожу H_2SO_4 вызывает тяжелые ожоги). Благодаря более высокой температуре кипения по сравнению с другими сильными кислотами серная кислота при нагревании вытесняет их из солей:

$$H_2SO_4 + 2KNO_3 = K_2SO_4 + 2HNO_3$$

Газообразные HCl и HF выделяются уже при комнатной температуре:

$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

Таким образом, серная кислота позволяет получать другие кислоты из их солей.

В водных растворах серная кислота диссоциирует ступенчато, с образованием двух типов анионов гидросульфат- и сульфат-ионов:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

При взаимодействии с основаниями получаются соответственно кислые (*гидросульфаты*) и средние (*сульфаты*) соли:

$$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$$
$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода (кроме свинца):

$$\overset{0}{Zn} + H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Zn}SO_4 + H_2\uparrow$$

Свинец не растворяется в разбавленной кислоте из-за образования пленки малорастворимого сульфата $PbSO_4$. В концентрированной серной кислоте этот сульфат (как и многие другие труднорастворимые сульфаты) растворим реакция идет с образованием гидросульфата:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

С большинством металлов концентрированная серная кислота реагирует как окислитель:

$$\overset{0}{Cu} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Cu}SO_4 + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O$$

Железо не реагирует с концентрированной серной кислотой из-за появления защитной пленки оксида железа (III). Это позволяет хранить и транспортировать кислоту в стальных цистернах (наиболее устойчивы кремнийсодержащие стали).

Окислительные свойства серной кислоты проявляются и при взаимодействии с другими восстановителями (S, C, H_2S, HBr, HI и т. д.):

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Сильные восстановители могут превратить H_2SO_4 не только в оксид $\overset{+4}{S}O_2$, но и в серу $\overset{0}{S}$ или сероводород $H_2\overset{-2}{S}$.

Соли серной кислоты – **сульфаты** – находят разнообразное применение. Особенно интересны двойные сульфаты – квасцы (например, $K[Al(SO_4)_2]$). При растворении в воде квасцы диссоциируют на одно- и трехвалентные катионы и сульфат-анионы, т. е. ведут себя как растворы смеси сульфатов:

$$K[Al(SO_4)_2] \rightleftarrows K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

Производство серной кислоты рассмотрено подробно на с. 242.

Серную кислоту применяют для производства удобрений (~ 40% всей кислоты), других кислот, взрывчатых веществ, в гидрометаллургии, в производстве искусственного волокна, в качестве электролита в аккумуляторах.

В отличие от оксида серы (VI) SO_3 оксид серы (IV) SO_2 образует слабую **сернистую кислоту**, существующую только в растворе:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

При кипении раствора сернистая кислота полностью разлагается. Сернистая кислота, как и серная, двухосновна и образует два ряда солей (гидросульфиты и сульфиты), используемые для отбелки тканей, бумаги и т. д. Сернистый газ SO_2, образующийся при обжиге сульфидных руд, служит сырьем для производства серной кислоты.

Сернистый газ используют для уничтожения вредных насекомых и микроорганизмов (окуривание серой). Очистка промышленных газов от SO_2 необходима с санитарной точки зрения, так как сернистый газ отравляет атмосферу. Проблема защиты окружающей среды не в последнюю очередь связана с ликвидацией выбросов SO_2 в атмосферу.

§ 51. СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

Селен Se и теллур Te в свободном виде в природе встречаются крайне редко, обычно совместно с металлами побочной подгруппы I группы периодической таблицы Д. И. Менделеева, а также со свинцом и ртутью.



Свободный селен – типичный полупроводник, он не переходит в металлическое состояние даже при плавлении. Теллур по своим свойствам скорее напоминает тяжелые металлы.

При взаимодействии селена и теллура с разбавленными кислотами (не окислителями) могут быть получены селено- и теллуроводород, устойчивость которых падает по сравнению с сероводородом от селена к теллуру, а восстановительные свойства усиливаются.

При сгорании на воздухе или в кислороде образуются оксиды SeO_2 и TeO_2 – кислотные оксиды соответствующих слабых селенистой и теллуристой кислот. В отличие от более выраженных восстановительных свойств оксида серы (IV) оксиды селена (IV) и теллура (IV) скорее окислители и легко восстанавливаются до селена и теллура.

Высшие оксиды селена и теллура малоустойчивы и могут быть получены лишь косвенным путем. Оба они – сильные окислители. Селеновая кислота H_2SeO_4 по свойствам близка к серной, в то время как теллуровая (ортотеллуровая) кислота H_6TeO_6 слабая многоосновная.

Растворимые соединения селена и теллура крайне ядовиты.

ПОДГРУППА АЗОТА

§ 52. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Главная подгруппа V группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева включает пять элементов: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьму Sb и висмут Bi. Каждый из этих элементов на внешнем слое имеет 5 электронов (конфигурация s^2p^3). С увеличением атомного номера свойства простых веществ, образованных атомами элементов этой подгруппы, закономерно изменяются: увеличивается плотность, усиливается окраска, уменьшается электроотрицательность. Азот и фосфор – типичные неметаллы, висмут имеет больше металлических свойств. Мышьяк и сурьма занимают промежуточное положение. Многие их соединения обладают полупроводниковыми свойствами. Физические свойства элементов приведены в таблице 26, свойства простых веществ в таблице 27.

Таблица 26. **Физические свойства элементов подгруппы азота**

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	Атомный радиус, пм
N	7	14,0067	0,071
P	15	30,9798	0,131
As	33	74,9216	0,148
Sb	51	121,75	0,161
Bi	83	208,9804	0,182

Таблица 27. **Свойства простых веществ, образованных атомами элементов подгруппы азота**

Название	Формула	Плотность, г/см³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Внешний вид и характерные признаки
Азот	N_2	1,0	– 210	– 195,5	Бесцветный газ
Белый фосфор	P_4	1,73	44,1	280,5	Белый кристаллический порошок, ядовит, самовозгорается на воздухе. При 280–300 °C переходит в красный
Красный фосфор	P_n	2,3	590	Возгоняется около 400 °C	Красный порошок, неядовит. При 220 °C и $12 \cdot 10^8$ Па переходит в черный. Загорается только при поджигании
Черный фосфор	P_n	2,7	При нагревании переходит в красный		Графитоподобная структура. При нормальных условиях полупроводник, под давлением имеет металлическую проводимость
Мышьяк	As	1,97 (желт.) 5,72 (сер.)	817 ($36 \cdot 10^8$ Па)	Возгоняется при 615 °C	Твердое вещество желтого или серого цвета
Сурьма	Sb	6,7	631	1635	Кристаллическое вещество с металлическим блеском
Висмут	Bi	9,8	271	1564	Мягкий серый металл

§ 53. АЗОТ. АММИАК

Азот (лат. nitrogenium) в свободном состоянии – газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2. Природный азот – смесь двух стабильных изотопов: ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%).

Азот – основной компонент атмосферы Земли (78,09% по объему, или 75,6% по массе, всего около $4 \cdot 10^{18}$ кг). В космосе он занимает четвертое место вслед за водородом, гелием и кислородом. Свободный азот вместе с аммиаком NH_3 и хлоридом аммония NH_4Cl присутствует в вулканических газах. Органические соединения азота содержатся в нефти и угле. В живых организмах его до 0,3% в виде соединений. Присутствие связанного азота в почве – обязательное условие земледелия. Растения, получая азот из почвы в виде минеральных солей, используют его для синтеза белков, витаминов и других жизненно важных веществ.

Помимо атмосферного азота, природные источники этого элемента ограничены всего двумя минеральными месторождениями – чилийской ($NaNO_3$) и индийской (KNO_3) селитрой.

Свободный азот несколько легче воздуха. Он плохо растворим в воде (~ 2 объема N_2 на 100 объемов воды). Прочность молекулы азота N_2 велика. Даже при 3300 °C только одна из тысяч молекул N_2 распадается на атомы. Поэтому свободный азот в обычных условиях инертен к подавляющему большинству веществ. Для того чтобы азот вступил в химическую реакцию, требуется предварительная активация его молекул

путем нагревания, облучения, действия катализатора или другими способами. Из металлов азот реагирует в обычных условиях только с литием, образуя нитрид:

$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

С натрием, кальцием и магнием реакция идет только при нагревании.

С кислородом азот взаимодействует только в электрической дуге (или при грозовом разряде в атмосфере):

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$$

Пропуская азот через раскаленный кокс, можно получить циан (дициан) - соединение азота с углеродом N≡C—C≡N. С другими неметаллами (кроме бора) свободный азот не реагирует. Причина инертности молекулярного азота - крайне прочная ковалентная связь, осуществляемая тремя парами электронов:

:Ṅ• + •Ṅ: ⟶ :N⁝⁝N: или N≡N

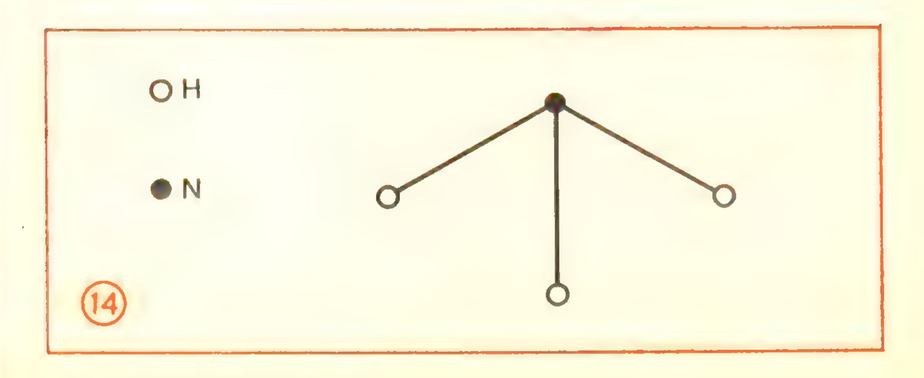
С водородом реакция идет при нагревании под давлением и в присутствии катализатора, причем образуется аммиак:

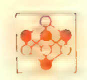
$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Аммиак - важнейшее соединение азота. В обычных условиях бесцветный газ, легче воздуха, с резким запахом и едким вкусом. Аммиак сжижается при −33,35 °С и затвердевает при −77,7 °С. При давлении $9 \cdot 10^5$ Па аммиак сжижается уже при комнатной температуре. Хорошо растворим в воде (700 объемов в одном объеме H_2O), в спиртах, бензоле, ацетоне.

Молекула аммиака имеет форму пирамиды, в основании которой лежит треугольник из атомов водорода, а в вершине - атом азота (14).

Молекула NH_3 поляризована - общие электронные пары сдвинуты к атому азота. Кроме этого, у атома азота остается неподеленная пара электронов: $H:\underset{..}{\overset{H}{\underset{..}{N}}}:H$.





С полярностью молекул NH_3 связана легкость его сжижения (за счет притяжения разноименно заряженных частей соседних молекул). По этой же причине аммиак имеет высокую теплоту парообразования – 23,37 кДж/моль. Жидкий аммиак, подобно воде, хороший растворитель ионных соединений. Молекулы в жидком аммиаке ассоциированы за счет образования водородных связей.

Молекула аммиака способна к *структурной инверсии*, т. е. атом азота постоянно перемещается перпендикулярно плоскости основания пирамиды, оказываясь то над ней, то под ней. Эта инверсия сопровождается излучением в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ), что послужило основой для создания мазера – генератора излучения, аналогичного лазеру.

Аммиак – очень реакционноспособное вещество. Для него характерны реакции окисления и присоединения (благодаря неподеленной паре электронов). Типичный пример такой реакции – образование иона *аммония* путем присоединения иона водорода к молекуле NH_3 (с. 35).

При растворении аммиака в воде образуется раствор гидроксида аммония:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Этот раствор обладает щелочными свойствами (подобно щелочам NaOH и KOH). Ион аммония – аналог ионов щелочных металлов.

При нейтрализации раствора аммиака кислотами образуются растворы солей аммония:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

С галогеноводородами реагирует и сухой аммиак с образованием гелогенидов аммония, например хлорида аммония (нашатырь):

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Аммиак – сильный восстановитель. При нагревании с хлором, бромом, пероксидом водорода образуется свободный азот:

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$
$$2NH_3 + 3H_2O_2 = N_2 + 6H_2O$$

В кислороде аммиак горит:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

В присутствии катализатора (сплав платины с родием) окисление идет дальше:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

При осторожном окислении аммиака гипохлоритом натрия образуется гидразин $N_2H_4(H_2N-NH_2)$:

$$2NH_3 + NaClO = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

Гидразин – это один из важнейших ракетных топлив.

В промышленности аммиак получают прямым синтезом из азота и водорода (с. 243). Аммиак идет главным образом на производство азотной кислоты и азотных удобрений – нитрата аммония NH_4NO_3 и карбамида (мочевины) $(NH_2)_2CO$.



§ 54. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА. АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Азот непосредственно не взаимодействует с кислородом. Благодаря этому оба элемента «мирно сосуществуют» в земной атмосфере. Образование оксидов азота в атмосфере возможно лишь при сильных грозовых разрядах или под действием интенсивного космического излучения. Иными словами, в естественных условиях для реакции между свободными азотом и кислородом требуется физическое воздействие, приводящее к их ионизации.

Химическая индифферентность молекулярного азота поставила проблему перед технологической деятельностью человека – связывание атмосферного азота для практических нужд. Поэтому важнейшее промышленное кислородное соединение – азотную кислоту – получают трудным косвенным путем, через аммиак и оксиды азота.

В кислородных соединениях азот проявляет различные степени окисления, вплоть до + 5. Оксиды N_2O и NO – бесцветные газы, оксид азота (IV) NO_2 – бурый газ, получивший в промышленности меткое прозвище «лисий хвост». Оксид азота (III) N_2O_3 – синяя жидкость, оксид азота (V) H_2O_5 при нормальных условиях – прозрачные бесцветные кристаллы.

Строение оксидов азота различно. Например, молекула N_2O имеет линейное строение $:\ddot{N} \rightarrow N = \ddot{O}:$. В ней азот находится формально в двух разных степенях окисления: + 5 и − 3. Одна из связей азот – азот образуется по донорно-акцепторному механизму. Молекулы NO и NO_2 имеют неспаренный электрон и способны образовывать катионы NO^+ (*нитрозил*) и NO_2^+ (*нитроил*). Соответственно образуются соли, например перхлораты $NO^+ ClO_4^-$. В молекуле N_2O_3 один из атомов азота имеет степень окисления + 2, а другой + 4, причем неспаренные электроны оксидов NO и NO_2 образуют ковалентную связь $O_2N{:}NO$. Эти оксиды склонны к димеризации: $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$. Оксиды N_2O и NO не реагируют с водой и щелочами. N_2O_3, взаимодействуя с водой, образует слабую, неустойчивую *азотистую* кислоту HNO_2. Ее соли – *нитриты* – устойчивы.

Важнейшее кислородное соединение азота – **азотная кислота** HNO_3. Это сильная одноосновная кислота. Степень окисления азота в ней +5. Ей соответствует оксид азота (V) N_2O_5. В свободном состоянии кислота HNO_3 – бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. В небольших количествах она образуется при грозовых разрядах, присутствует в дождевой воде. Плотность безводной кислоты – 1,52 г/см^3. Она кипит при 84 °C с разложением, замерзает при −41,15 °C. Кислота смешивается с водой в любых отношениях. Получить безводную кислоту перегонкой растворов нельзя из-за образования *азеотропной* (нераздельно кипящей) смеси (69% HNO_3 и 31% H_2O). Концентрированную HNO_3 получают перегонкой с серной кислотой, безводную – вымораживанием. Чистая HNO_3 устойчива лишь в твердом виде. В расплавленном состоянии она частично разлагается:

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2O + N_2O_5$$



Под действием света азотная кислота разлагается с выделением NO_2, приобретая бурый цвет:

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

Азотная кислота – сильный окислитель. При взаимодействии с металлами только часть ее расходуется на образование соответствующей соли нитрата, другая же часть выступает как окислитель, восстанавливаясь в зависимости от природы металла и концентрации кислоты до NO_2, NO, N_2 и даже NH_3:

$$\left.\begin{array}{l} Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \\ 3Zn + 8HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \\ 5Zn + 12HNO_3 = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O \\ 4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O \\ 4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O \end{array}\right\downarrow \text{Разбавление}$$

Реакции проведены в порядке уменьшения концентрации кислоты.

Концентрированная азотная кислота окисляет неметаллы до высших степеней окисления:

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$
$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$

Не подвергаются действию HNO_3 только золото, платина, родий, рутений, иридий и тантал. Концентрированная кислота пассивирует алюминий, железо и хром из-за образования нерастворимых пленок оксидов:

$$2Al + 6HNO_3 = Al_2O_3 + 6NO_2 + 3H_2O$$

Поэтому транспортируют и хранят азотную кислоту в стальных цистернах.

Концентрированная азотная кислота окисляет соляную:

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

Смесь HNO_3 и HCl (1 : 3) называют *царской водкой*. Это еще более сильный окислитель. Она растворяет даже золото. Многие органические вещества – бумага, солома, хлопок, скипидар – энергично окисляются азотной кислотой, вплоть до загорания. Соли азотной кислоты – *нитраты*.

В промышленности азотную кислоту получают каталитическим окислением аммиака с последующим самопроизвольно протекающим окислением NO до NO_2 (с. 244):

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{900\,^{\circ}C,\ Pt} 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \xrightarrow{5{,}1 \cdot 10^6\ Па,\ 40\ ^{\circ}C} 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$



Главный потребитель азотной кислоты – химическая промышленность: производство удобрений, красителей, синтетических волокон, пластмасс, взрывчатых веществ и т. д.

Присутствие нитрат-иона в растворах определяется фотометрически по интенсивности окраски его комплексов с органическими реактивами бруцином или нитроном. Количественно можно также определить содержание нитрат-ионов путем восстановления их цинком в щелочной среде до аммиака.

§ 55. АЗОТ – СВЯЗУЮЩЕЕ ЗВЕНО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

В 1828 г. Ф. Велер впервые синтезировал органическое вещество карбамид (мочевину) из неорганических хлорида аммония и цианата серебра, продемонстрировав экспериментально единство неорганической и органической химии. И не случайно, что центральным элементом этого синтеза был азот.

Азот входит в состав разнообразных органических соединений – аминов, аминокислот, белков и многих других.

Связь между неорганической и органической химией ярко проявляется при сопоставлении ряда соединений азота и углерода. Особенно показательно сопоставление нитрида бора BN с углеродом C и боразола $B_3N_3H_6$ с бензолом C_6H_6. Нитрид бора образуется из простых веществ при 900 °C в виде модификации, структура которой аналогична слоистой структуре графита. При 1350 °C и $6{,}2 \cdot 10^6$ Па образуется алмазоподобный боразон BN, на основе которого изготовляют режущий инструмент, не уступающий алмазному. Еще более примечательно сходство боразола с бензолом:

NH, HB, BH, HN, NH, BH

боразол

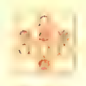
(жидкость, плавится при −56 °C, *кипит при* +55 °C)

CH, HC, CH, HC, CH, CH

бензол

(жидкость, плавится при +5,5 °C, *кипит при* +80 °C)

Как и в бензоле, атомы, образующие скелет молекулы боразола, находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Отличие же двух молекул заключается в природе замкнутой π-системы: в бензоле каждый из шести атомов углерода вносит вклад в общую систему за счет p-орбитали, перпендикулярной плоскости кольца, а в боразоле π-система образована за счет трех неподеленных пар электронов атомов азота по донорно-акцепторному механизму. За сходство с бензолом боразол иногда называют неорганическим бензолом. Боразол применяют в производстве термостойких полимеров.



§ 56. ФОСФОР. ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Фосфор (лат. phosphorus) – один из распространенных элементов в земной коре (0,093% по массе). Известен его единственный стабильный изотоп ^{31}P. В свободном состоянии в природе фосфор не встречается из-за высокой химической активности. В связанном виде он входит в состав около 200 минералов, главным образом апатитов $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, F, OH)_2$ и фосфоритов $Ca_3(PO_4)_2$. Большие запасы апатитов в нашей стране находятся на Кольском полуострове. Организм человека содержит около 1,5 кг фосфора, преимущественно в костной ткани.

Фосфор образует целый ряд аллотропных модификаций. Главные из них – белый, красный и черный фосфор. Физические свойства аллотропных модификаций фосфора приведены в таблице 27. При высоких давлениях можно получить еще несколько аморфных модификаций фосфора.

Внешний электронный слой атома фосфора содержит 5 электронов ($3s^2 3p^3$). В соединениях соответственно проявляются степени окисления +5, +3 и −3. Высокие степени окисления предопределяют преимущественно ковалентный тип связи фосфора с другими элементами. В воде фосфор не растворяется и с ней не реагирует. На воздухе фосфор горит с образованием оксида фосфора (V):

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

При недостатке воздуха образуется оксид фосфора (III):

$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$$

Медленное окисление паров фосфора сопровождается свечением. Это связано с тем, что при реакции фосфора с кислородом часть энергии выделяется в виде света. С галогенами фосфор образует *три-* и *пентагалогениды:*

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$
$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Реакция протекает очень бурно: в хлоре фосфор горит, а со фтором реагирует со взрывом. При сплавлении с серой фосфор образует *сульфиды* различного состава, а с металлами (при нагревании без доступа воздуха) – *фосфиды.*

В обычных условиях фосфор не взаимодействует с водородом. Однако в реакции со щелочами образуется аналог аммиака – очень ядовитый *фосфин* PH_3:

$$2P + 2NaOH + H_2O = Na_2HPO_3 + PH_3\uparrow$$

Фосфин способен образовывать дополнительную связь по донорно-акцепторному механизму, однако гораздо более слабую, чем у аммиака. С безводными сильными кислотами (не окислителями!) он дает соли *фосфония:*

$$PH_3 + HI = PH_4I$$
$$PH_3 + HClO_4 = (PH_4)ClO_4$$

Азотная кислота окисляет фосфор до фосфорной кислоты:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

Это самый распространенный лабораторный способ получения фосфорной кислоты.

С солями-окислителями фосфор реагирует с сильным взрывом, что может привести к несчастному случаю, поэтому его нельзя хранить вместе или смешивать, например, с бертолетовой солью:

$$6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5 + 5KCl$$

Основные соединения фосфора – это оксид фосфора (V), кислородные кислоты и их соли.

Оксид фосфора (V) – белое кристаллическое вещество. Он не может быть получен дегидратацией фосфорных кислот из-за высокой экзотермичности реакции его с водой. На этом основано практическое применение оксида фосфора (V) как осушителя. В этом отношении он превосходит все вещества, отнимая даже от сложных веществ связанную воду, например:

$$4HClO_4 + 2P_2O_5 = (HPO_3)_4 + 2Cl_2O_7$$

Многие органические вещества обугливаются при воздействии оксида фосфора (V). Он может вызвать сильные ожоги при попадании на кожу. Формула P_2O_5 не отражает истинного строения оксида фосфора (V). Он имеет несколько полимерных модификаций. В парах образуется димерная молекула P_4O_{10}. При охлаждении этого оксида появляются хлопьевидные, легко возгоняющиеся мелкие кристаллы. Эту модификацию называют «летучей».

В зависимости от соотношения числа молекул воды и оксида фосфора (V) P_2O_5 образуется несколько типов фосфорных кислот. При растворении P_2O_5 образуется ортофосфорная (фосфорная) кислота:

$$3H_2O + P_2O_5 = 2H_3PO_4$$

Ортофосфорная кислота – бесцветное кристаллическое вещество. От других фосфорных кислот ее можно отличить по реакции с нитратом серебра – образуется желтый осадок Ag_3PO_4. Все остальные фосфорные кислоты образуют белые осадки. Это трехосновная кислота:

```
H—O\
H—O—P → O
H—O/
```

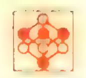
Соответственно получается три ряда солей – *фосфатов:* однозамещенные (дигидрофосфаты) – NaH_2PO_4, двухзамещенные (гидрофосфаты) – Na_2HPO_4 и трехзамещенные – Na_3PO_4.

При упаривании ортофосфорной кислоты образуется **дифосфорная (пирофосфорная) кислота:**

```
         O         O
         ↑         ↑
H—O\     |         |    /O—H
     P — O — P
H—O/                    \O—H
```

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Дифосфорная кислота более сильная, чем ортофосфорная. Она че-



тырехосновна. Могут быть получены и **полифосфорные кислоты**, для молекул которых характерно образование линейных цепочек —O—P—O—P—O—, например:

$$\begin{array}{c} \text{H—O} \\ \text{H—O} \end{array}\!\!>\!\!\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{P}\text{—O—}\underset{\underset{\displaystyle \text{O—H}}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{P}}\text{—O—}\underset{\underset{\displaystyle \text{O—H}}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{P}}\text{—O—}\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{P}\!\!<\!\!\begin{array}{c} \text{O—H} \\ \text{O—H} \end{array}$$

Сила полифосфорных кислот возрастает с увеличением числа атомов фосфора в цепочке. При недостатке воды образуется полимерная **метафосфорная кислота** в виде стеклообразной массы:

$$nH_2O + nP_2O_5 = 2(HPO_3)_n,$$

где n от 3 до 8.

Метафосфорная кислота легко растворяется в воде с последовательным образованием пиро- и ортофосфорных кислот.

Оксид фосфора (III) также образует димерные молекулы P_4O_6. Это белая кристаллическая масса, плавящаяся при 238 °С. При взаимодействии с холодной водой образуются *фосфористые* кислоты аналогично фосфорной кислоте. Их соли называют *фосфитами*.

Ортофосфористая кислота H_3PO_3 – слабая двухосновная кислота, сильный восстановитель. При нагревании ее в водном растворе выделяется водород:

$$H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + H_2\uparrow$$

Ее структурная формула $\begin{array}{c} \text{H—O} \\ \text{H—O} \end{array}\!\!>\!\!\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}\text{—H}$ показывает, что только два атома водорода способны замещаться на металл. Эту кислоту можно рассматривать как производное фосфония, так как она содержит связь P—H. При нагревании безводной кислоты действительно происходит реакция диспропорционирования (т. е. самоокисления-самовосстановления) с образованием фосфина и ортофосфорной кислоты:

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$$

Интересно, что косвенным путем можно получить соли одноосновной фосфорноватистой кислоты $\text{H—O—}P\!\!\begin{array}{l} \diagup H \\ \rightarrow O, \\ \diagdown H \end{array}$ в молекуле которой только один атом водорода кислотный. Эти соли называют *гипофосфитами*, они самые сильные восстановители. Например, гипофосфит аммония в кислом растворе восстанавливает медный купорос до гидрида меди.

Фосфор – один из основных элементов минеральных удобрений. Производство фосфорных удобрений – основное производство агрохимии. Свободный фосфор получают в промышленности восстановлением фосфоритов и апатитов коксом в электропечах при 1400–1600 °С. В шихту



добавляется кремнезем SiO_2 для связывания в шлак кальция:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 2P + 3CaSiO_3 + 5CO$$

Далее белый фосфор идет на производство ортофосфорной кислоты. Классический промышленный метод – термическое окисление фосфора с последующим поглощением оксида фосфора (V) водой.

Другой способ заключается в окислении фосфора водяным паром при 600–900 °С в присутствии катализаторов:

$$2P + 5H_2O \xrightarrow{Ti,\ Pt} P_2O_5 + 5H_2$$

Ортофосфорная кислота – важнейший полупродукт производства фосфорных удобрений.

Наиболее распространенные фосфорные удобрения – **суперфосфат, преципитат и фосфоритная мука.** Простой суперфосфат – смесь дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$, гидрофосфата кальция $CaHPO_4$, фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$, а также апатита, гипса и других примесей. Его получают, обрабатывая фосфориты и апатиты серной кислотой. При обработке минеральных фосфоритов фосфорной кислотой получают двойной суперфосфат, содержащий до 50% активного P_2O_5. При гашении фосфорной кислоты известью получают преципитат $CaHPO_4 \times$ $\times\ 2H_2O$.

Более важное значение имеют сложные удобрения (т. е. содержащие одновременно азот и фосфор или азот, фосфор и калий – основные компоненты удобрений). Из них наиболее известны **аммофос** - смесь моно- и диаммонийфосфатов $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$, которая содержит 58% P_2O_5 и 15% N, и нитрофоска – смесь $NH_4H_2PO_4$ $(NH_4)_2HPO_4$, $CaHPO_4$, NH_4NO_3, KNO_3, KCl. Аммофос при производстве смешанных удобрений получается обработкой фосфорной кислоты аммиаком.

Мировое производство минеральных удобрений составляет около 100 млн. т (в пересчете на N, K_2O, P_2O_5).

Мышьяк, сурьму и висмут получают в качестве побочных продуктов при переделке руд металлов. Их используют в полупроводниковой электронной технике.

ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

§ 57. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Главная подгруппа IV группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева содержит углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Внешний электронный слой этих элементов содержит 4 электрона (конфигурация s^2p^2). С увеличением атомного номера свойства элементов закономерно изменяются. Так, углерод и кремний – типичные неметаллы, олово и свинец – металлы.

Германий занимает промежуточное положение. В соединениях эти элементы проявляют степени окисления +4 и +2. Формула простейших водородных соединений – $ЭH_4$, причем связи Э—H ковалентны и рав-



ноценны вследствие гибридизации *s*- и *p*-орбиталей с образованием направленных под тетраэдрическими углами sp^3-орбиталей. Свойства атомов и простых веществ приведены в таблице 28.

Таблица 28. **Свойства атомов и простых веществ подгруппы углерода**

Формула	Атомный номер	Относительная атомная масса	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Плотность, г/см³	Внешний вид и характерные признаки
C	6	12,011	Возгоняется при 3700 °C		3,575 (алмаз) 2,265 (графит)	*Алмаз* – блестящие прозрачные кристаллы. Царапает все твердые тела, изолятор. *Графит* – черная чешуйчатая масса, проводит электрический ток
Si	14	28,086	1417	3250	2,337	Бурый порошок или серые кристаллы, полупроводник
Ge	32	72,59	937,5	2700	5,327	Серовато-белые кристаллы с серебристым блеском, полупроводник
Sn	50	118,69	231,9	2620	7,29 (белое) 5,85 (серое)	Серебристо-белый мягкий металл
Pb	82	207,2	327,4	1725	11,34	Серый тяжелый металл

§ 58. УГЛЕРОД И ЕГО НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. КАРБОНАТЫ

Родоначальник подгруппы – углерод (лат. carboneum) существует в свободном виде в двух аллотропных модификациях – графит и алмаз, – резко различающихся по строению и свойствам (см. ниже). Углерод – один из важнейших элементов в природе. Его соединения составляют основу живой природы – флоры и фауны.

В земной коре содержится 0,023% углерода по массе. Природные неорганические соединения углерода – карбонаты. Их содержание в земной коре около 10^{16} т. Много углерода в горючих ископаемых: углях, нефти, торфе, сланцах и природных газах (около 10^{13} т). Это ископаемые продукты разложения остатков растительного мира Земли древнейших времен. Некоторые каменные угли – антрациты – содержат до 98% чистого углерода. Алмазы на Земле крайне редки. Крупные алмазы очень дорогие. Самый большой из найденных до сих пор алмазов – Куллинан массой 621,2 г. Графит встречается в природе в виде залежей, загрязненных минеральными примесями. В живых организмах находится в среднем ~ 18% углерода по массе.



В виде оксида углерода (IV) CO_2 (углекислого газа) углерод входит в состав атмосферы (0,03% по объему). В гидросфере растворено в 60 раз больше углекислого газа, чем его находится в атмосфере.

Растения поглощают на свету оксид углерода (IV). Процесс усвоения этого оксида, воды и минеральных солей под действием солнечной энергии с образованием углеводов, белков и жиров называют *фотосинтезом*. Ежегодно мировая флора потребляет около 10^{13} кг углерода. В то же время углекислый газ непрерывно пополняет атмосферу за счет жизнедеятельности животных и растений, промышленной деятельности человека, процессов разложения органических соединений и вулканической активности. В результате происходит постоянный круговорот углерода в природе.

Углерод распространен и в открытом космосе. Простейшие соединения углерода (метан CH_4, оксид углерода (IV) CO_2) обнаружены в составе почти всех планет Солнечной системы и Солнца. Установлено присутствие углерода и его соединений в звездах, кометах и туманностях. Углерод и его соединения обнаружены в метеоритах. Углерод в звездном веществе – продукт термоядерного синтеза.

Углерод имеет два устойчивых изотопа: ^{12}C (98,892%) и ^{13}C (1,108%). Очень важен радиоактивный изотоп углерода ^{14}C, испускающий β-лучи (электроны) с периодом полураспада $T_{1/2} = 5570$ лет. С помощью радиоуглеродного анализа путем определения концентрации изотопа ^{14}C ученые смогли довольно точно датировать возраст углеродсодержащих пород, археологических и палеонтологических находок, геологических событий.

Атом углерода имеет 6 электронов, 2 из которых образуют внутренний ($1s^2$) слой, а 4 ($2s^22p^2$) – внешний. Связи углерода с другими элементами преимущественно ковалентны. Обычная валентность углерода – IV. С наиболее активными металлами углерод проявляет степень окисления −4 (например, в карбиде алюминия Al_4C_3). Замечательная особенность атома углерода – способность соединяться между собой с образованием прочных длинных цепей, в том числе замкнутых. Число таких соединений огромно, все они составляют предмет органической химии.

Различие аллотропных модификаций углерода – яркий пример влияния кристаллического строения твердых веществ на их физические свойства. В графите атомы углерода расположены в параллельных слоях, образуя гексагональную сетку. Внутри слоя атомы связаны гораздо сильнее, чем один слой с другим, поэтому свойства графита сильно различаются по разным направлениям. Так, способность графита к расслаиванию связана с разрывом более слабых межслойных связей по плоскостям скольжения.

В кристалле алмаза все связи эквивалентны и очень прочны. Атомы образуют непрерывный трехмерный каркас, образованный сочлененными тетраэдрами. Алмаз – самое твердое вещество, найденное в природе. Его кристаллы сильно преломляют свет, поэтому алмаз, погруженный в воду, на свету практически незаметен. При нагревании без доступа воздуха выше 1000 °С алмаз переходит в графит. А при очень высоких давлениях (выше $2 \cdot 10^{10}$ Па) и нагревании без доступа воздуха из графита может быть получен искусственный алмаз. Помимо алмаза и графита, синтезировали гексагональную разновидность алмаза – карбин.



В состав древесного угля, сажи и кокса входят очень мелкие кристаллы графита с очень большой поверхностью (аморфный углерод). Уголь, обладающий способностью поглощать своей поверхностью значительные количества других веществ, называют *активированным*, а явление – *адсорбцией*.

В нормальных условиях углерод весьма инертен, однако при высокой температуре он взаимодействует со многими веществами. Самой реакционноспособной формой является аморфный углерод, менее активен графит, самый инертный – алмаз. Аморфный углерод загорается на воздухе при 300–800 °C, графит – при 600–700 °C, алмаз – выше 850 °C. В избытке воздуха образуется оксид углерода (IV):

$$C + O_2 = CO_2,$$

при недостатке – оксид углерода (II):

$$2C + O_2 = 2CO$$

Обе реакции сильно экзотермичны.

Взаимодействие графита с водородом происходит только при высоких температурах в присутствии катализаторов (Ni или Pt). При 600–1000 °C образуется главным образом метан:

$$C + 2H_2 = CH_4,$$

при 1500–2000 °C – ацетилен:

$$2C + H_2 = C_2H_2$$

Варьируя температуру и давление, можно получить и другие углеводороды, например этан C_2H_6 и бензол C_6H_6. Алмаз с водородом не реагирует.

При взаимодействии углерода с серой при 700–1000 °C образуется *сероуглерод*:

$$C + 2S = CS_2$$

При электрическом разряде между графитовыми электродами в атмосфере азота образуется крайне ядовитый *циан*:

$$2C + N_2 = (CN)_2$$

Циан относят к псевдогалогенам, поскольку устойчивая группировка $(C{\equiv}N)^-$ способна выполнять роль одновалентного аниона, подобно галогенид-ионам. Циановодородная (синильная) кислота HCN и растворимые простые цианиды – сильнейшие яды. К псевдогалогенам относят также родан $(NCS)_2$, образующий соответствующую тиоциановодородную (родановодородную) кислоту HNCS и соли, например тиоцианат (роданид) аммония NH_4NCS (реактив на Fe (III), с. 152).

Фтор не реагирует с алмазом. С аморфным углеродом при комнатной температуре (с графитом – выше 900 °C) получается тетрафторметан:

$$C + 2F_2 = CF_4$$

Многие металлы при высоких температурах образуют с углеродом *карбиды*:

$$4Al + 3C = Al_4C_3$$

Углерод – сильный восстановитель. При нагревании с водяным паром он вытесняет из воды водород:

$$H_2O + C = CO + H_2$$

При нагревании углерода в атмосфере оксида углерода (IV) образуется *угарный газ:*

$$C + CO_2 = 2CO$$

Две последние реакции лежат в основе газификации твердого топлива.

Углерод восстанавливает многие металлы из их оксидов:

$$2Fe_2O_3 + 3C = 4Fe + 3CO_2$$

Так протекают реакции с оксидами кадмия, меди, свинца. При взаимодействии углерода с оксидами кальция, ванадия, тантала получаются *карбиды*:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Углерод устойчив к щелочам и кислотам. Только концентрированные азотная и серная кислоты окисляют аморфный углерод при 100 °C.

К неорганическим соединениям углерода относят его оксиды, соли *угольной, синильной* HCN и *родановодородной* HCNS кислот, карбиды и некоторые другие вещества.

Высший оксид углерода (IV) CO_2 (углекислый газ) – бесцветный газ, имеющий слабокислый запах и вкус. Он в 1,5 раза тяжелее воздуха ($\rho = 1{,}98$ г/л). В одном объеме воды при 20 °C растворяется 0,88 объема CO_2. При охлаждении в условиях нормального давления газ затвердевает при – 78,515 °C, минуя жидкое состояние. Твердый оксид углерода (IV) – снегообразная масса, называемая *сухим льдом*. Жидкий CO_2 образуется только под давлением (при 20 °C, $58{,}46 \cdot 10^5$ Па).

Оксид углерода (IV) – кислотный оксид, ему соответствует двухосновная угольная кислота. Растворение оксида углерода (IV) – обратимая реакция:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Равновесие при комнатной температуре на 99% сдвинуто влево. С сильными основаниями оксид углерода (IV) реагирует с образованием солей угольной кислоты – *карбонатов* и *гидрокарбонатов:*

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Наиболее активные металлы горят в оксиде углерода (IV):

$$2Mg + CO_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} 2MgO + C$$

В других отношениях этот газ инертен.

Содержание в воздухе 4% по объему CO_2 вызывает болезненные явления, при концентрации CO_2 выше 10% появляется удушье.

Оксид углерода (IV) – конечный продукт дыхания растений и животных, а также процессов горения, гниения и брожения. Образование CO_2 – одна из стадий круговорота углерода в природе.

5 Зак. 4085 Ю. Д. Третьяков



В лаборатории оксид углерода (IV) получают взаимодействием карбоната кальция (мел, мрамор) с соляной кислотой:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

В промышленности этот оксид получают при обжиге известняка:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$$

Большие количества оксида углерода (IV) идут на производство соды и сухого льда.

При неполном окислении углерода образуется **оксид углерода (II) CO** (угарный газ). Он не имеет цвета и запаха. Плотность его 1,25 г/л, $t_{кип} = -191{,}5\ ^\circ C$, $t_{пл} = -205\ ^\circ C$. В воде он плохо растворим. Формальная степень окисления углерода +2 не отражает строения молекулы оксида углерода (II). В молекуле CO, помимо двойной связи, образованной обобществлением электронов углерода и кислорода, имеется дополнительная, третья связь, образованная по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов кислорода (изображенная стрелкой):

$$:C{=}O:$$

В связи с этим молекулы CO крайне прочны. Оксид углерода (II) не является солеобразующим и не взаимодействует в обычных условиях с водой, кислотами и щелочами. При повышенных температурах он склонен к реакциям присоединения и окисления-восстановления. CO горит на воздухе синим пламенем:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Он восстанавливает металлы из их оксидов:

$$NiO + CO \xrightarrow{300\ ^\circ C} Ni + CO_2$$

Под действием облучения, на прямом солнечном свету и в присутствии катализаторов оксид углерода (II) соединяется с хлором, образуя фосген – крайне ядовитый газ:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Со многими металлами оксид углерода CO образует летучие комплексные соединения – *карбонилы:*

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

Ковалентная связь Ni C в молекуле карбонила образуется по донорно-акцепторному механизму, причем электронная плотность смещается от атома углерода к атому никеля. Увеличение отрицательного заряда на атоме металла компенсируется участием его *d*-электронов в связи, поэтому степень окисления никеля в соединении $Ni(CO)_4$ равна нулю. При нагревании карбонилы металлов разлагаются на металл и оксид углерода (II), что используется для получения металлов особой чистоты.

В природе оксид углерода (II) практически не встречается. Он может образоваться при обезвоживании муравьиной кислоты (лабораторный способ получения):

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4,\ P_2O_5} CO + H_2O$$

В химической промышленности оксид углерода (II) служит исходным веществом при синтезе многих органических продуктов (метилового спирта и т. п.). Из CO и H_2 получают искусственный бензин. Угарный газ чрезвычайно ядовит! Отравление наступает незаметно и сопровождается головокружением и головной болью (лучшее средство помощи – свежий воздух).

Из других неорганических соединений углерода наиболее важны **карбиды и карбонаты.** Карбид кальция CaC_2 служит сырьем для получения ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

Реакция его с водой протекает очень бурно, при поджигании ацетилена может произойти взрыв. Карбид кальция – ионное соединение.

Карбиды металлов – наиболее тугоплавкие вещества. Так, карбиды гафния и тантала плавятся лишь при ~4000 °C. Наиважнейший карбид – карбид железа Fe_3C (цементит). Чугун и сталь обязаны своей износоустойчивостью и прочностью именно карбиду железа, входящему в их структуру.

Карбид кремния SiC – ковалентное соединение. Это абразивный материал, применяется для шлифования. Из него изготавливают нагреватели для высокотемпературных электропечей.

Карбонаты – соли угольной кислоты. Известны два ряда солей: средние (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты). Без разложения плавятся только карбонаты щелочных металлов. Остальные карбонаты при нагревании разлагаются:

$$MgCO_3 \xrightarrow{t} MgO + CO_2\uparrow$$

Карбонаты двухвалентной меди и трехвалентных металлов при комнатной температуре неустойчивы и не могут быть выделены. Гидрокарбонаты еще менее стабильны. Например, гидрокарбонат натрия разлагается при нагревании немного выше 100 °C:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Угольная кислота очень слабая, поэтому ее соли в воде сильно гидролизованы:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Растворы карбонатов имеют, таким образом, щелочную реакцию (окрашивают лакмусовую бумажку в синий цвет). При действии других кислот (даже уксусной) карбонаты разлагаются с выделением оксида углерода (IV):

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Это типичная реакция на карбонат-ион (CO_3^{2-}). Выделяющийся газ (CO_2), пропущенный через известковую воду (раствор $Ca(OH)_2$ в воде), вызывает ее помутнение:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Важнейшие карбонаты – сода Na_2CO_3, питьевая сода $NaHCO_3$ и поташ K_2CO_3. Природные карбонаты – известняк $CaCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, карбонаты марганца, цинка, свинца. Все они находят разнообразное применение.

Карбонат натрия (кальцинированная сода) применяют в производстве стекла, мыла, при варке целлюлозы, для обработки бокситов в производстве алюминия, для нейтрализации кислых компонентов при очистке нефтепродуктов и т. д. Гидрокарбонат натрия используют как источник углекислого газа при выпечке хлеба, газировании, огнетушении. Гидрокарбонаты выполняют важную физиологическую функцию, регулируя кислотность крови.

Карбонат кальция – строительный материал, сырье для получения извести, наполнитель в производстве бумаги.

Карбонаты цветных металлов – ценное минеральное сырье.

§ [illegible]. КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ. СИЛИКАТЫ

Кремний (лат. silicium) во многих отношениях похож на углерод. В неорганической природе он играет столь же важную роль, как углерод в живой природе. По распространенности в земной коре кремний занимает второе место вслед за кислородом (29% по массе). Во всех природных соединениях он связан с кислородом. 12% массы земной коры составляет кремнезем SiO_2 и 75% – силикаты, к которым относят глины, полевые шпаты, слюды, оливины и т. д. Кремний необходим для роста растений. В скелетах некоторых живых организмов (губок) содержится до 88% SiO_2.

Структура свободного кремния аналогична алмазу. Графитоподобная модификация неизвестна. Кремний – типичный полупроводник (при нагревании проводимость возрастает). Проводимость кремния увеличивается при замене некоторых атомов кремния атомами химических элементов соседних групп периодической системы Д. И. Менделеева. При замещении кремния элементами V группы (P, Bi) усиливается электронная проводимость, при замещении элементами III группы (Al, B) – дырочная.

Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атома кремния $3s^2 3p^2$. В соединениях кремний преимущественно четырехвалентен (SiH_4, SiF_4, SiO_2, Si_3N_4, SiS_2 и т. д.). В отдельных случаях кремний проявляет степень окисления +2 (SiO). Атомы кремния способны образовывать цепочки, что является признаком кремнийорганических соединений. В этом отношении он сходен с углеродом. Однако энергия связи Si—Si почти в 2 раза меньше, чем у C—C. Поэтому кремниевые цепочки ограничены максимум восемью атомами (Si_8H_{18} – октасилан). Существенное отличие кремния от углерода состоит в неспособности атомов кремния образовывать двойные и тройные связи между собой.



Кремний непосредственно реагирует с водородом при повышенных температурах с образованием кремнийводородов — силанов:

$$Si + 2H_2 = \underset{\text{моносилан}}{SiH_4}$$

Силаны самовоспламеняются на воздухе и разлагаются водой:

$$2Si_2H_6 + 7O_2 = 4SiO_2 + 6H_2O$$
$$Si_2H_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 7H_2\uparrow$$

При комнатной температуре лишь фтор реагирует с кремниевой пылью:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

При 400–600 °С кремний аналогично реагирует с хлором и бромом, а в кислороде сгорает:

$$Si + O_2 = SiO_2$$

Кремнезем – оксид кремния (IV). SiO_2 – наиболее распространенное соединение в земной коре (12% по массе). Основной минерал – кварц – главный компонент песка. Яшма, халцедон, агат – разновидности кварца с различными примесями. Наиболее чистый кварц – горный хрусталь – бесцветен и прозрачен.

Кристаллический оксид кремния (IV) – очень твердое, прочное, тугоплавкое вещество ($t_{пл}$ = 1610 °С при быстром нагревании, $t_{пл}$ = 1723 °С при медленном). При застывании расплава SiO_2 образуется кварцевое стекло.

Из кислот только плавиковая растворяет кварц:

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Гексафторокремниевая кислота H_2SiF_6 – сильная двухосновная кислота; при диссоциации в растворе она образует устойчивый комплексный ион $[SiF_6]^{2-}$. С растворами щелочей оксид кремния (IV) медленно реагирует с образованием солей *кремниевых* кислот:

$$nSiO_2 + 2KOH = K_2O \cdot nSiO_2 + H_2O$$

Состав кремниевых кислот обычно представляют в виде формулы $nSiO_2 \cdot mH_2O$. Кислоты с различным числом m легко переходят друг в друга и не могут быть выделены в чистом виде. Даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет кремниевую из ее солей в водных растворах:

$$K_2O \cdot nSiO_2 + H_2CO_3 = K_2CO_3 + nSiO_2 \cdot H_2O$$

Образующиеся кремниевые кислоты выпадают в виде белого желеобразного осадка – *геля*. При его обезвоживании получают *силикагель* – бесцветное пористое аморфное вещество с очень большой поверхностью и способностью к адсорбции. Его широко применяют для осушки и очистки паров и газов. При обработке свежеприготовленных гелей растворами кислот и щелочей получают так называемое растворимое стекло. Его используют для противопожарной пропитки дерева и тканей. Водный раствор силиката натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ (n от 2 до 4) – силикатный клей.



Силикаты – солеобразные химические соединения, содержащие кремнийкислородные кислотные остатки различного состава (Si_nO_m). Они часто имеют очень сложное строение. Основа всех силикатов – кремнийкислородный тетраэдр [SiO_4], в центре которого расположен атом кремния, а в вершинах – атомы кислорода. Тетраэдры [SiO_4] могут сочленяться через вершину, ребро или грань. Число таких сочетаний и пространственное расположение определяет структурный мотив силиката. Во всех случаях атомы кремния связаны друг с другом через атомы кислорода; цепочки —Si—O—Si— очень прочны.

В состав природных силикатов входит большинство щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Наряду с кремнийкислородным остатком они могут также содержать анионы типа OH^-, F^-, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} и др. Многие силикаты содержат кристаллизационную воду.

Свойства силикатов довольно разнообразны и зависят от их состава и строения. За исключением силикатов щелочных металлов, все они нерастворимы в воде. Последние обычно получают сплавлением кремнезема с карбонатами:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

В зависимости от взаимного расположения тетраэдров [SiO_4] силикаты делят на островные, цепочечные, слоистые и каркасные. *Островные* силикаты содержат изолированные тетраэдры [SiO_4] или их сочетания, имеющие конечные размеры (сдвоенные тетраэдр, кольца и т. д.). Структура *цепочечных* силикатов состоит из бесконечных цепей кремнийкислородных тетраэдров (например, минерал диопсид $MgCa[SiO_4]$). В *слоистых* силикатах обнаружены бесконечные сетки, образованные сочлененными тетраэдрами [SiO_4]. Наконец, *каркасные* силикаты имеют бесконечную трехмерную структуру с включением в каркас и других элементов.

Важнейшие соединения этого класса – *алюмосиликаты* (например, нефелин $Na[AlSiO_4]$). От алюмосиликатов следует отличать силикаты алюминия, в которых алюминий не входит в каркас и имеет обычно октаэдрическую координацию, например гранат $Al_2Ca_3[SiO_4]_3$. Структура силикатов определяет их свойства. Слоистые силикаты – слюды легко раскалываются на тонкие пластины, т. е. обладают спайностью. Каркасные алюмосиликаты с широкими «каналами» в структуре называют *цеолитами*. Они служат в качестве *молекулярного сита*, пропускающего молекулы только определенного размера. Кроме того, они играют роль ионообменников – легко обменивают содержащийся в них ион натрия на кальций и магний. В этом качестве они прекрасное средство уменьшения жесткости воды. При истощении обменной способности цеолита он может быть регенерирован обработкой 5–10%-ным раствором поваренной соли.

Среди промышленных материалов силикаты занимают, особое место. Бетон, кирпич, стекло и цемент в основе содержат силикаты.

Стекло – аморфный, хрупкий, прозрачный материал, образующийся при застывании расплавов смесей оксидов на основе SiO_2 (силикатное стекло) с добавлением B_2O_3 (боратное стекло), а также P_2O_5 и GeO_2. В обычном силикатном стекле содержится 68–75% SiO_2, 10–17% Na_2O, 5–10% CaO, до 4% MgO, до 3% K_2O и 1–4% Al_2O_3 и Fe_2O_3.

В непрозрачное стекло вводят также плавиковый шпат CaF_2, криолит $Na_3[AlF_6]$ и другие «глушители».

Варят стекло в печах непрерывного действия. С одного конца в такую печь засыпают шихту (исходная смесь, содержащая песок SiO_2, соду Na_2CO_3, известняк $CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, селитру KNO_3). При варке специальных стекол вводят добавки ($BaCO_3$, PbO, ZnO, B_2O_3, Al_2O_3).

В первой части печи (1000–1400 °C) идут реакции разложения:

$$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$2KNO_3 + 3C = K_2O + 2NO + 3CO \text{ и т. п.}$$

Здесь из оксида кремния (IV) и оксидов металлов образуются силикаты. Пузырьки образующихся газов удаляются из вязкой массы во второй, более горячей части печи (при 1600 °C). В третьей части печи расплавленное стекло остывает до 1200–1300 °C, из которого удобно формовать изделия. Стеклу можно придать любой цвет, сделать его термостойким, небьющимся и т. п.

Цемент – порошкообразный вяжущий материал, образующий при смешении с водой тестообразную, самопроизвольно затвердевающую массу. Основа цемента – глины, богатые SiO_2, известняки и шлаки, зола. Смесь этих веществ подвергают обжигу при ~1450 °C в цилиндрических вращающихся печах и получают *клинкер* – темно-серые шарики. После измельчения в шаровых мельницах клинкер превращается в обычный цемент. Свойства цементов определяются способностью силикатов образовывать малоустойчивые структуры при обезвоживании.

§ 69. ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ

Германий Ge принадлежит к *рассеянным* элементам. Для него не характерно образование рудных скоплений. Между тем свободный германий – основа целого класса современных полупроводниковых приборов и потребности в нем постоянно возрастают. Главнейший источник германия – некоторые цинковые руды, при переработке которых его получают в качестве побочного продукта.

По химическим свойствам германий занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами, проявляет амфотерность. Устойчив на воздухе до 700 °C, не реагирует с водой.

В ряду германий – олово – свинец металлические свойства усиливаются, понижается характерная степень окисления. Так, германий преимущественно проявляет степень окисления +4. Даже в тех случаях, когда формально его степень окисления равна +2 (например, в моносульфиде GeS), реальная степень окисления может быть +4, поскольку в кристалле GeS существуют связи Ge—Ge. Для олова Sn одинаково характерны степени окисления +2 и +4. Свинец Pb в соединениях находится преимущественно в степени окисления +2 (исключений очень немного: PbO_2 и его производные, некоторые галогениды и соли органических кислот).

Олово Sn существует в виде двух аллотропных модификаций – неметаллическая форма α-Sn (серое олово), устойчивая ниже 13,2 °C и металлическая форма β-Sn (белое олово), устойчивая выше 13,2 °C. Эти

модификации отличаются структурой, что в свою очередь связано с электронным строением атома олова. Серое олово имеет алмазоподобную структуру и является изолятором, причем атомы олова находятся в состоянии sp^3-гибридизации (конфигурация $4d^{10}5s^15p^3$). Белое олово имеет слоистую структуру и обладает металлической проводимостью, причем атомы олова находятся в состоянии sp^2-гибридизации (конфигурация $4d^{10}5s^25p^2$). Такое различие в характере гибридизации и в типе структуры соответствует классическим валентностям IV в сером олове и II в белом. Действительно, если растворить серое олово в соляной кислоте и раствор выпарить, то образуется $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, если ту же операцию проделать с белым оловом, то в остатке получается $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, что экспериментально подтверждает приведенное выше объяснение.

Водные растворы солей олова (II) – мягкие восстановители. Растворы солей свинца (II) восстановительными свойствами не обладают. Ион Pb^{2+} реально существует как в растворах, так и в твердой фазе, например PbF_2 аналогичен CaF_2. Устойчивость степени окисления +2 вызвана стабилизацией $6s^2$-оболочки за счет спаривания спинов.

На основе олова и свинца приготовляют легкоплавкие сплавы и припои. Свинец является наилучшим поглотителем проникающей радиации.

Несколько особняком в химии этих элементов стоят их гидриды MeH_4. Несмотря на малую устойчивость (особенно PbH_4), они являются структурными аналогами метана CH_4 и родоначальниками соответствующих классов *металлоорганических* соединений, химия которых бурно развивается в последнее время.

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Большинство химических элементов относят к **металлам**.

В атомах металлов внешние электроны удерживаются значительно слабее, чем в атомах неметаллических элементов. Металлы, как правило, имеют низкие потенциалы ионизации и выступают в качестве восстановителей.

В соответствии с особенностями электронной структуры и положением в периодической системе различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы. К *s*-металлам относят элементы, у которых происходит заполнение внешнего *s*-уровня. Это элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева – щелочные и щелочноземельные металлы. Они наиболее сильные восстановители среди металлов. К числу *p*-металлов относят элементы III – IV групп, находящиеся в главных подгруппах и расположенные левее диагонали бор – астат. Металлические свойства этих элементов выражены гораздо слабее. Металлы IV – VI групп, примыкающие к диагонали бор – астат,– типичные полупроводники (т. е. их электрическая проводимость с повышением температуры увеличивается, а не уменьшается). Характерная черта этих элементов – образование амфотерных гидроксидов (с. 146). Наиболее многочисленны *d*-металлы. В периоди-

ческой таблице химических элементов Д. И. Менделеева они расположены между *s*- и *p*-элементами и получили название *переходных металлов*. У атомов *d*-элементов происходит достройка *d*-орбиталей. Каждое семейство состоит из десяти *d*-элементов. Известны четыре *d*-семейства: 3*d*, 4*d*, 5*d* и 6*d*. Кроме скандия и цинка, все переходные металлы могут иметь несколько степеней окисления. Максимально возможная степень окисления *d*-металлов +8 (у осмия, например, OsO_4). С ростом порядкового номера максимальная степень окисления возрастает от III группы до первого элемента VIII группы, а затем убывает. Эти элементы – типичные металлы. Химия изоэлектронных соединений *d*-элементов весьма похожа. Элементы разных периодов с аналогичной электронной структурой *d*-слоев образуют побочные подгруппы периодической системы (например, медь – серебро – золото, цинк – кадмий – ртуть и т. п.). Самая характерная особенность *d*-элементов – исключительная способность к комплексообразованию. Этим они резко отличаются от непереходных элементов. Химию комплексных соединений часто называют химией переходных металлов.

Металлы с достраивающимися *f*-слоями образуют две группы очень похожих между собой элементов – *лантаноидов* и *актиноидов*. Каждое семейство *f*-элементов состоит из четырнадцати элементов. Лантаноиды (4*f*-элементы) называют редкоземельными элементами из-за малой их распространенности и рассеянности в природе. В химическом отношении они чрезвычайно похожи и могут быть разделены с очень большим трудом. Типичная степень окисления равна +3. По химическим свойствам и активности лантаноиды близки к щелочноземельным металлам. Среди актиноидов (5*f*-элементы) большинство – радиоактивные элементы. Образующие группу *трансурановых элементов* нептуний и следующие за ним не имеют стабильных изотопов. Ввиду энергетической близости 5*f*, 6*d*- и 7*s*-слоев актиноиды способны проявлять несколько степеней окисления и иногда рассматриваются как аналоги 5*d*-элементов. Металлы 4-го – 7-го периодов называют также тяжелыми металлами в связи с высокой плотностью в отличие от легких металлов первых трех периодов.

Как известно, только *s*-оболочка обладает высшей, сферической симметрией. По мере увеличения номера периода устойчивость этой оболочки возрастает, поэтому у непереходных металлов 6-го периода проявляется эффект «инертной пары». Высокая стабильность $6s^2$-оболочки приводит к относительной инертности ртути, устойчивости соединений таллия +1 (во многом напоминающих соединения щелочных металлов), свинца +2, висмута +3.

Небольшое число металлов (золото, серебро, платина, ртуть) встречается в природе в свободном состоянии. Большинство же находится в форме минералов и руд. Среди наиболее распространенных природных соединений металлов – оксиды, сульфиды, карбонаты, силикаты, сульфаты.

В промышленности металлы получают восстановлением соответствующих руд. Железо и сплавы на его основе традиционно называют *черными* металлами. Медь, цинк, олово, свинец и некоторые другие относят к *цветным металлам*.

В жидком состоянии (расплаве) металлы полностью сохраняют свои электрические и оптические свойства. В расплаве сохраняется примерно



такое же взаимное расположение атомов, как и в твердом состоянии. При нормальных условиях все металлы – твердые кристаллические вещества, за исключением ртути – тяжелой подвижной жидкости ($t_{пл} = -39\,°C$).

Многие металлы способны реагировать друг с другом. Продукты взаимодействия металлов между собой относят к *сплавам*. Структура сплавов во многом подобна структуре чистых металлов. При плавлении и последующей кристаллизации металлы способны образовывать либо химические соединения (интерметаллиды), либо твердые растворы. Ртуть с некоторыми металлами образует жидкие сплавы, называемые *амальгамами*. Металлы и их сплавы находят широкое применение.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 62. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

Главная подгруппа I группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, называемая также подгруппой щелочных металлов, включает литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Последний радиоактивен; его единственный природный изотоп ^{223}Fr имеет период полураспада $T_{1/2} = 22$ мин (наименьший для природных радиоактивных изотопов). Название подгруппы - щелочные металлы – отражает характерные особенности химии этих элементов. Все они имеют один *s*-электрон на внешнем электронном слое и проявляют окислительное число +1. Единственный валентный электрон атомов щелочных металлов сравнительно слабо связан с ядром, поэтому потенциалы ионизации этих элементов невелики.

Физические свойства щелочных элементов приведены в таблице 29.

Таблица 29. **Физические свойства щелочных и щелочноземельных элементов**

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ	Окраска пламени
	Главная подгруппа I группы					
Li	3	6,941	0,155	0,066	5,390	Коричнево-красная
Na	11	22,98977	0,189	0,095	5,138	Желтая
K	19	39,098	0,236	0,133	4,339	Фиолетовая
Rb	37	85,4678	0,248	0,148	4,176	Красная
Cs	55	132,9054	0,268	0,169	3,893	Фиолетовая
	Главная подгруппа II группы					
Be	4	9,0122	0,113	0,031	9,32	
Mg	12	24,312	0,160	0,065	7,64	–
Ca	20	40,08	0,197	0,099	6,11	Кирпично-красная
Sr	38	87,62	0,215	0,113	5,69	Коричнево-красная
Ba	56	137,34	0,221	0,135	5,21	Желто-зеленая

В твердом состоянии щелочные металлы хорошо проводят электрический ток. Это типичные металлы. Они легкоплавки, быстро окисляются на воздухе (цезий со взрывом!). Хранят щелочные металлы без доступа воздуха и влаги, чаще всего под керосином. Свойства щелочных металлов закономерно изменяются по группе с увеличением относительной атомной массы (табл. 30).

Таблица 30. **Физические свойства щелочных металлов**

Элемент	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	Плотность, г/см³
Li	180,5	1317	0,534
Na	97,83	882,9	0,968
K	63,55	760	0,862
Rb	38,9	703	1,525
Cs	28,55	667	1,90

В химическом отношении элементы главной подгруппы I группы схожи. Все они активны, причем с увеличением атомного номера химическая активность металлов усиливается. При взаимодействии с неметаллами щелочные металлы образуют соединения с ионной связью.

В электрохимическом ряду напряжений металлов все щелочные металлы стоят значительно левее водорода, причем с увеличением атомного номера (и уменьшением потенциала ионизации) электрохимическая активность металлов увеличивается. Исключение составляет литий – расположение на левом фланге электрохимического ряда напряжений металлов обусловлено исключительно высокой энергией гидратации лития, максимальной среди металлов.

§ 63. НАТРИЙ И КАЛИЙ

Натрий (лат. natrium) – серебристо-белый металл. В природе он встречается только в виде соединений, содержащих один стабильный изотоп ^{23}Na. По распространенности в земной коре натрий занимает шестое место (2,5% по массе). Минералы натрия очень разнообразны. Наиболее важные из них – галит NaCl (поваренная или каменная соль), мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль), натриевая селитра $NaNO_3$.

Калий (лат. kalium) также серебристо-белый металл. У него три изотопа: стабильные ^{39}K (93,10%) и ^{41}K (6,88%) и радиоактивный ^{40}K (0,0119%). Период полураспада ^{40}K очень велик – 1320 млн. лет. Калий занимает седьмое место по распространенности в земной коре (~2,5% по массе), вслед за натрием. В свободном состоянии в природе не встречается, как и натрий. Важнейшие минералы калия следующие: сильвин KCl (и смешанные калийнатриевые и калиймагниевые минералы), сильвинит (K, Na)Cl, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, силикаты. Наша страна занимает одно из первых мест по запасам калийных солей.

Химические свойства натрия и калия похожи, причем активность калия несколько выше. Оба они легко отдают внешний *s*-электрон с образованием ионных соединений.

С кислородом в зависимости от условий натрий и калий образуют оксиды Na_2O, K_2O или пероксиды Na_2O_2, K_2O_2. Калий образует еще один оксид – *надпероксид* KO_2. Взаимодействие натрия и калия с кислородом протекает очень бурно. С водородом натрий при 400 °С, а калий при 200 °С образуют солеобразные гидриды:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Здесь водород выступает в качестве аналога галогенов, образуя ион H^-. При обычной температуре натрий горит в атмосфере фтора и хлора:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Реакция калия в аналогичных условиях протекает со взрывом. Растирание натрия или калия с серой приводит к образованию сульфидов Na_2S и K_2S. Натрий образует при этом полисульфиды Na_2S_n (n от 2 до 5). Натрий и калий легче воды, поэтому кусочки металлов в воде плавают, бурно реагируя:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$$

Выделяющийся водород воспламеняется. В результате реакции получают сильные основания – гидроксид натрия или гидроксид калия. **Загоревшиеся натрий и калий нельзя тушить водой!**

Сплавы натрия и калия со ртутью (амальгамы) – сильные восстановители. Химические реакции амальгамированных щелочных металлов протекают так же, как и с чистыми элементами, но гораздо спокойнее: без загорания и взрыва. Это свойство амальгам широко используют в лабораторной практике.

Гидроксиды KOH и NaOH – важнейшие химические соединения щелочных металлов. В промышленности их получают электролизом растворов хлоридов. Полученный продукт – технический едкий натр – содержит 92–95% NaOH, остальное – NaCl и Na_2CO_3.

В лабораторных условиях раствор гидроксида натрия можно получить, используя соду и известь:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3\downarrow$$

Как основание гидроксид натрия сильнее, чем гидроксид кальция. Однако равновесие реакции сдвинуто вправо из-за образования нерастворимого карбоната кальция. Щелочи идут на приготовление электролитов щелочных аккумуляторов, на производство мыла, красок, целлюлозы.

При реакции щелочей с кислотами образуются соли:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Реакции такого типа называют реакциями *нейтрализации*.

Как сильные основания щелочи вытесняют более слабые основания солей:

$$2NaOH + CoCl_2 = 2NaCl + Co(OH)_2\downarrow$$

Амфотерные гидроксиды растворяются в избытке щелочи:

$$3NaOH + AlCl_3 = 3NaCl + Al(OH)_3$$
$$NaOH + Al(OH)_3 = Na[Al(OH)_4]$$

При этом образуются комплексные гидроксосоли, содержащие сложный анион $[Me(OH)_n]^{m-}$.

Применение **натриевых солей** обширно. Помимо поваренной соли, следует назвать карбонат натрия Na_2CO_3, гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ и натриевую селитру $NaNO_3$.

Растворимые **соединения калия** – важные удобрения. Калийные удобрения увеличивают способность растений к фотосинтезу, особенно для сахарных культур. К калийным удобрениям относят природные соли калия: сильвин, сильвинит, каинит, а также продукты их переработки: поташ K_2CO_3, сульфат K_2SO_4 и др. Хлорат калия $KClO_3$ (бертолетова соль) и нитрат калия KNO_3 используют в пиротехнике. Обе эти соли – отличные окислители.

В последнее время соединения щелочных металлов привлекают внимание в связи с созданием источников тока большой емкости.

Рубидий и цезий используют для изготовления фотоэлементов. Перспективно использование этих легко ионизирующихся металлов в качестве рабочего газа – ионной плазмы в ракетных двигателях.

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 14. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

К щелочноземельным металлам относят элементы главной подгруппы II группы периодической системы: кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Кроме них, в эту группу входят бериллий Be и магний Mg. На внешнем слое атомов щелочноземельных металлов два *s*-электрона. Во всех соединениях они проявляют степень окисления +2. Активность металлов растет с увеличением атомного номера. Все эти элементы – типичные металлы, по свойствам близкие к щелочным.

Атомные и ионные радиусы элементов главной подгруппы II группы значительно меньше радиусов соседних щелочных металлов. Это связано с бо́льшим зарядом и полным заполнением внешних электронных *s*-слоев щелочноземельных металлов. Сравнительные характеристики щелочных и щелочноземельных элементов даны в таблице 29. Физические свойства щелочноземельных металлов приведены в таблице 31.

Таблица 31. **Физические свойства металлов главной подгруппы II группы**

Элемент	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Плотность, г/см^3	Характерные признаки
Be	1287	2471	1,848	Светло-серый металл, очень твердый и прочный
Mg	650	1095	1,739	Серебристо-белый металл
Ca	842	1495	1,54	Серебристый металл
Sr	768	1390	2,63	Серебристый металл
Ba	727	1637	3,76	Серебристый металл
Ra	969	1500	5,6	Радиоактивный серебристо-белый металл, $T_{1/2}\,^{226}Ra$ = 1620 лет



Химические связи щелочноземельных металлов с неметаллами носят преимущественно ионный характер. Бериллий и магний по химическим свойствам отличаются от щелочноземельных металлов. Бериллий по свойствам больше напоминает алюминий. Ион Be^{2+} очень мал, поэтому для него характерно образование ковалентных связей. Гидроксид бериллия амфотерен.

§ 65. ХИМИЯ МАГНИЯ

Магний среди металлов занимает особое место. Его плотность (1,729 г/см^3) на $^1/_3$ меньше плотности алюминия, а прочность почти в 2 раза выше. Эти качества обеспечивают сплавам и на основе магния ведущее место в авиастроении. Магний – серебристо-белый металл, довольно тягуч и может быть прокатан в тонкие листы. В природе магний широко распространен в виде соединений (восьмое место по содержанию в земной коре, или 1,87% по массе). Он имеет три стабильных изотопа: ^{24}Mg (78,60%), ^{25}Mg (10,11%), ^{26}Mg (11,29%). Основные минералы – магнезит $MgCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Запасы их практически неисчерпаемы. В состав основных пород входят многие силикаты магния: оливин, тальк, асбест и др. Гидросфера содержит колоссальные запасы растворенных солей магния (уже сейчас магний добывают из морской воды). Зеленый пигмент растений – хлорофилл содержит ~2,7% Mg.

В химическом отношении магний очень активен, поэтому в свободном состоянии не встречается. На воздухе поверхность металла покрывается пленкой, и дальнейшее окисление возможно лишь при 300–400 °С. Тонкую стружку и порошок магния можно легко поджечь. Реакция образования оксида магния сильно экзотермична (при сгорании 20 г магния 1 л ледяной воды можно нагреть до кипения). Магний – сильный восстановитель. Он восстанавливает при нагревании даже оксид углерода (IV):

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

Поэтому тушить горящий магний углекислотным огнетушителем нельзя – магний продолжает гореть в атмосфере оксида углерода (IV).

Магний реагирует со всеми неметаллами. Реакции протекают примерно так же, как и с кальцием. Металлический магний медленно реагирует с холодной водой:

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Из кипящей воды и разбавленных кислот магний также вытесняет водород:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$$

Гидроксид магния (как и $Ca(OH)_2$) плохо растворим в холодной воде, гораздо лучше растворим в горячей воде и полностью в разбавленных кислотах. Это типичное основание:

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$$

Все растворимые **соли магния** бесцветны, горьки на вкус, но неядовиты. Соли $MgCO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$ и MgF_2 труднорастворимы.

Магний в промышленности получают из карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \times$ $\times 6H_2O$. Он используется в основном для производства легких сплавов. Его основной недостаток – низкая коррозионная устойчивость. Ее можно избежать легированием сплавов и применением защитных покрытий. Соединения магния также находят применение. Прокаленный оксид магния прекрасный огнеупорный материал (до 2800 °C). Перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$ (ангидрон) жадно поглощает воду с образованием кристаллогидрата $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и служит для осушения газов. После нагревания до 240 °C он теряет воду и вновь пригоден для влагопоглощения. Асбест (природный силикат магния) – прекрасный теплоизолятор.

Магний образует целый ряд магнийорганических соединений, играющих важную роль в органическом синтезе. В 1900 г. В. Гриньяр получил в эфирной среде ряд магнийгалогеналкилов (например, $C_2H_5—Mg—I$), весьма удобных реагентов для реакций алкилирования, алкоксилирования и т. д.

§ 66. КАЛЬЦИЙ

Типичный щелочноземельный металл – **кальций** (лат. calcium). Природный кальций представляет собой смесь стабильных изотопов. Наиболее распространен ^{40}Ca (96,97%). Основные природные соединения – известняк, мрамор, гипс. В земной коре содержится 2,96% кальция (по массе); он занимает пятое место. Гидросфера содержит 0,04% Ca. Минералы кальция: кальцит, исландский шпат и арагонит $CaCO_3$, ангидрит $CaSO_4$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 – широко распространены. Круговороту кальция в природе способствует выветривание известняковых отложений.

Кальций в нормальных условиях проявляет степень окисления +2. Соединения одновалентного кальция существуют лишь при высоких температурах. Свободный кальций химически активен. При обычной температуре он легко окисляется кислородом воздуха, а при нагревании сгорает с образованием оксида:

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

Кальций взаимодействует со всеми неметаллами. С галогенами реакция идет уже на холоде (с иодом только в присутствии влаги):

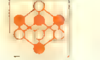
$$Ca + Cl_2 = CaCl_2$$

При нагревании кальций реагирует с серой (сульфид CaS), с фосфором (фосфид Ca_3P_2), с углеродом (карбид CaC_2). *Карбид кальция* представляет собой в действительности ацетиленид (ацетилен проявляет свойства слабой кислоты). При взаимодействии с водой он разлагается с выделением ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Эту реакцию используют для получения ацетилена в сварочных агрегатах. Кальций – один из немногих элементов, непосредственно реагирующих с азотом (при 500 °C):

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$



С водородом при 300–400 °С кальций реагирует с образованием солеобразного гидрида:

$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Гидрид кальция энергично реагирует с водой. Реакция сильно эндотермична, поэтому водород самовоспламеняется. Будучи сильным восстановителем, кальций вытесняет многие металлы из оксидов, сульфидов и галогенидов, например:

$$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2$$

Реакции такого типа используют для получения особо чистых металлов (аналогично используют барий). С холодной водой кальций реагирует с образованием гидроксида:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Гидроксид кальция малорастворим, поэтому с образованием пленки гидроксида на поверхности металла реакция замедляется. Раствор $Ca(OH)_2$ – *известковая вода.*

Реакция кальция с горячей водой идет энергично. Кальций бурно реагирует с разбавленными кислотами с образованием солей:

$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2\uparrow$$

В промышленности кальций получают электролизом расплавленного хлорида (как и щелочные металлы). Другой способ – *алюмотермический* – восстановление оксида кальция алюминием в вакууме при 1100–1200 °С:

$$3CaO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ca$$

Аналогичная реакция протекает с магнием.

Природные соединения кальция находят широчайшее применение (производство строительных материалов, извести, карбида, удобрений и т. д.). Особую роль играют кальций и магний при эксплуатации водных ресурсов. От содержания в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} зависит *жесткость воды*. Если концентрация этих ионов велика, воду называют жесткой, если мала – мягкой. Карбонатная жесткость связана с присутствием гидрокарбонат-иона HCO_3^-. При кипячении такой воды равновесие реакции сдвигается в сторону образования нерастворимого карбоната кальция или магния:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

Некарбонатная жесткость, обусловленная присутствием сульфатов и хлоридов, сохраняется после кипячения. Избавиться от постоянной жесткости можно с помощью смол (катионитов) и алюмосиликатов, например:

$$Ca^{2+} + Na_2[Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O] =$$
$$= Ca[Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O] + 2Na^+$$

В последнее время в качестве компонента легких сплавов все более широкое применение находит бериллий. Уникальная способность бериллия – пропускать жесткое рентгеновское излучение — используется во



всех рентгеновских аппаратах. Из бериллия делают прозрачные «окошки» для рентгеновских лучей. Соли стронция и бария применяют в пиротехнике; они входят в состав цветных красок.

Сульфат бария химически инертен и нерастворим. Его используют в медицине, при извлечении радия из руд и в качестве компонента белых красок (белила).

ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 67. АЛЮМИНИЙ

Алюминий – основной представитель металлов главной подгруппы III группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Атомный номер 13, относительная атомная масса 26,98154. У алюминия единственный устойчивый изотоп ^{27}Al. Свойства аналогов алюминия – **галлия, индия** и **таллия** – во многом напоминают свойства алюминия. Этому причина – одинаковое строение внешнего электронного слоя элементов – s^2p^1, вследствие которого все они проявляют степень окисления +3. Другие степени окисления нехарактерны, за исключением соединений одновалентного таллия, по свойствам близким к соединениям элементов I группы. В связи с этим будут рассмотрены свойства только одного элемента – алюминия и его соединений.

Алюминий – серебристо-белый легкий металл, $\rho = 2{,}699$ г/см^3, $t_{пл} = 660{,}24\,°C$, $t_{кип} = 2500\,°C$. Он очень пластичен, легко прокатывается в фольгу и протягивается в проволоку. Прекрасный проводник электрического тока – его электрическая проводимость сравнима с электрической проводимостью меди. Поверхность металла всегда покрыта очень тонкой и очень плотной пленкой оксида Al_2O_3. Эта пленка оптически прозрачна и сохраняет отражающую способность металла (блеск).

Алюминий весьма активен, если нет защитной пленки Al_2O_3, инертного в химическом отношении вещества. По положению в электрохимическом ряду напряжений металлов алюминий стоит левее железа, однако пленка оксида алюминия практически останавливает дальнейшее окисление металла и препятствует его взаимодействию с водой и некоторыми кислотами. Если удалить защитную пленку химическим способом (например, раствором щелочи), то металл начинает энергично взаимодействовать с водой с выделением водорода:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

Порошкообразный алюминий сгорает на воздухе с ослепительной вспышкой. Алюминий непосредственно реагирует с галогенами, образуя галогениды:

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$$

При сильном нагревании он взаимодействует с серой, углеродом и азотом с образованием сульфида Al_2S_3, карбида Al_4C_3 и нитрида AlN.



Эти соединения легко гидролизуются с выделением соответственно сероводорода, метана, аммиака и гидроксида алюминия.

Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$$

Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий. При нагревании реакция протекает с восстановлением серной кислоты до оксида серы (IV) и азотной кислоты до низших оксидов азота без выделения водорода. Причем образуются соответственно сульфат $Al_2(SO_4)_3$ и нитрат $Al(NO_3)_3$. В разбавленной серной кислоте при небольшом нагревании алюминий растворяется с выделением водорода:

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

В разбавленной азотной кислоте реакция идет с выделением оксида азота (II):

$$Al + 4HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Алюминий растворяется в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов с образованием *алюминатов*:

$$2NaOH + 2Al + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Эти соединения можно рассматривать как соли очень слабых кислот. **Гидроксид алюминия** амфотерен (от греч. «амфотерос» – *и тот, и другой*). Он способен взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами (кроме раствора гидроксида аммония). *Амфотерность* – свойство гидроксида совмещать черты слабого основания и слабой кислоты – присуща гидроксидам *p*- и *d*-металлов и особенно ярко выражена у гидроксида алюминия. Следствием этого является сильный гидролиз солей алюминия, имеющих в растворе кислую реакцию:

$$H_2O + AlCl_3 \rightleftarrows [Al(OH)]Cl_2 + HCl,$$

и алюминатов, показывающих в растворе основную реакцию:

$$KAl(OH)_4 \rightleftarrows KOH + Al(OH)_3$$

При взаимодействии фторида алюминия с плавиковой кислотой образуется комплексная алюминийфтороводородная кислота, соль которой Na_3AlF_6 встречается в природе в виде минерала криолита. Криолит играет важную роль в производстве алюминия. Он может быть получен в результате реакции между растворами фторида натрия и сульфата алюминия:

$$12NaF + Al_2(SO_4)_3 = 2Na_3AlF_6 + 3Na_2SO_4$$

Сырьем для производства алюминия служат бокситы – алюминийсодержащие руды, из которых в результате переработки извлекают оксид алюминия. Прокаленный оксид алюминия нерастворим не только в воде, но и плохо растворяется в кислотах и щелочах. Поэтому дальнейшая переработка оксида алюминия ведется методом электролиза. Полученный металл очищают электролитическим рафинированием.



Металлический алюминий служит в основном для производства сплавов. Сплавы алюминия менее устойчивы к коррозии из-за возникновения гальванических микроэлементов в местах включений примесей. Алюминий идет на производство кабелей, фольги, зеркал, серебристой краски. Способность алюминия восстанавливать металлы из оксидов при высоких температурах послужила основой метода *алюмотермии*, т. е. восстановления тугоплавких металлов, например хрома или марганца, из их оксидов:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

Сульфат алюминия и алюмокалиевые квасцы употребляют в красильной и кожевенной промышленности.

Оксид алюминия встречается в природе в виде твердого минерала корунда, используемого как абразивный материал для шлифовки и полировки металлов. Многие драгоценные камни – рубин, сапфир, аметист – разновидности корунда, окрашенные примесями. Искусственно выращенные монокристаллы рубина используют в лазерах, часовой и ювелирной промышленности.

§ 68. ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

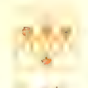
Соединения **галлия** Ga и **индия** In с неметаллами V и VI групп служат основой многих современных полупроводниковых материалов (например, арсенид галлия GaAs, антимонид индия InSb).

Растворимые соединения **таллия** Tl – сильнейшие яды, причем таллий (как и свинец, мышьяк) обладает свойством кумулятивности, т. е. накапливается в организме.

Бор B – элемент 2-го периода и родоначальник III группы – резко отличается от остальных элементов этой группы. Это типичный неметалл, химия которого в некотором отношении напоминает химию углерода. Так, он образует два ряда гидридов-гомологов (боранов): B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6}; первые более устойчивы, чем вторые. Химия борорганических соединений широко развита. Существование боранов объясняется воникновением достаточно прочных водородных связей у бора (III).

Из неорганических соединений бора наиболее известна ортоборная (в обиходе просто борная) кислота H_3BO_3. Это слабая кислота. При нормальных условиях она образует бесцветные чешуйчатые кристаллы. Раствор ее в воде обладает антисептическими свойствами. Помимо солей ортоборной кислоты, существуют производные диборной и других поликислот. Важнейшим природным соединением бора является минерал бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – кристаллогидрат натриевой соли тетраборной кислоты. С оксидами некоторых металлов при сплавлении бура дает окрашенные стеклообразные бораты – «перлы буры», что используется в аналитической химии для обнаружения этих металлов (например, кобальта). Бораты также входят в состав стекол (при большом содержании B_2O_3 – боратные стекла).

Борные удобрения играют важную роль в агрохимии (датолит, боросуперфосфат). Они содержат до 15% усвояемого бора и по значимости идут вслед за азотными, калийными и фосфорными удобрениями.



§ 69. ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ

Элементы побочной подгруппы III группы **скандий** Sc, **иттрий** Y и **лантан** La относят к редким и рассеянным металлам. До недавнего времени они не находили широкого применения. По электронному строению их относят к переходным металлам, поскольку содержат на внешней оболочке один *d*-электрон, однако, по свойствам напоминают скорее щелочноземельные металлы. Все они сильно электроположительны и практически всегда проявляют одну степень окисления +3. Щелочные свойства гидроксидов этих металлов усиливаются от скандия к лантану (гидроксид лантана – сильное основание).

Химические свойства 4*f*-элементов (лантаноидов) в основном схожи со свойствами лантана, поэтому разделение лантаноидов (называемых также редкоземельными элементами) сильно затруднено. Поскольку 4*f*-электроны слабо экранируют заряд атомного ядра, размеры ионов лантаноидов +3 уменьшаются от La к Lu; они мало отличаются от размеров иона Y^{3+}, принадлежащего предыдущему периоду. Этот эффект получил название лантаноидного сжатия. Он проявляется и у соответствующих пар элементов других побочных подгрупп – циркония Zr и гафния Hf в IV группе.

Крупные многозарядные ионы редкоземельных элементов в кристаллах сложных оксидов приводят к высоким (8 и более) координационным числам лантаноидов. Это в свою очередь обусловливает уникальные возможности стабилизации сложных кристаллических структур и аномально высоких степеней окисления других металлических компонентов, например меди +3. Не случайно, что именно на основе лантаноидов и иттрия создана высокотемпературная сверхпроводящая оксидная керамика.

ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 70. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К переходным элементам периодической таблицы химических элементов Д. И. Менделеева относят те из них, у которых заполняется предвнешняя *d*-оболочка. За исключением цинка, кадмия и ртути, все они имеют недостроенную *d*-оболочку. Цинк, кадмий и ртуть относят к переходным элементам, поскольку они близки им по ряду свойств. Отличаются же они проявлением единственной степени окисления +2 и в этом отношении похожи на *s*-элементы – щелочноземельные металлы, с которыми они находятся в одной группе. Как отмечалось в предыдущей главе, переходные элементы побочной подгруппы III группы также имеют одну степень окисления +3. Все же остальные переходные элементы отличает разнообразие проявляемых степеней окисления, обилие окислительно-восстановительных реакций, широкое изменение кислотно-основных свойств в соединениях. Наличие неспаренных *d*-электронов приводит к появлению широкого круга магнитных, электрических и оптических свойств этих элементов.



Обычно выделяют элементы первого переходного ряда (3*d*-элементы), у которых 3*d*- и 4*s*-состояния особенно близки, и совокупность переходных элементов второго и третьего рядов (4*d* и 5*d*), свойства которых в силу глубины соответствующих *d*-орбиталей и лантаноидного сжатия в значительной мере подобны.

§ 71. КРАТКИЙ ОБЗОР ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА

Следующие за скандием переходные элементы **титан** Ti и **ванадий** V содержат соответственно два и три *d*-электрона. Для них более характерны высшие степени окисления: +4 – для Ti и +4, +5 – для V. Свойства соединений титана в высшей степени окисления напоминают свойства аналогичных соединений олова (например, жидкие тетрахлориды $TiCl_4$ и $SnCl_4$, образование комплексов и т. д.). Соединения Ti со степенью окисления +2 – сильные восстановители. Производные оксида титана (IV) TiO_2 – сложные оксиды титана – важные сегнетоэлектрические материалы.

Для ванадия характерна энергетическая близость состояний +4 и +5 и как следствие легкость окисления-восстановления соответствующих соединений. Низшие степени окисления ванадия менее характерны, однако более устойчивы, чем у титана.

Хром Cr значительно отличается от титана и ванадия по электронному строению и свойствам. Это объясняется тем, что предыдущие переходные элементы содержат заполненную внешнюю *s*-оболочку, в то время как у атома хрома в основном состоянии всего один 4*s*-электрон. Электронное строение хрома (конфигурация $3d^5 4s^1$) обусловлено устойчивостью наполовину заполненной *d*-оболочки. Хром принадлежит к побочной подгруппе VI группы и способен проявлять максимальную степень окисления +6, соответствующую сумме 3*d*- и 4*s*-электронов.

Хром образует ряд оксидов, из которых оксид хрома(III) наиболее инертен. Прокаленный оксид хрома (III) нерастворим в кислотах и щелочах. Оксид хрома (VI) и его производные – сильные окислители. Все соединения хрома (VI) ядовиты, поражают дыхательные пути и слизистые оболочки. Растворы хромовой кислоты и ее солей окрашены в желтый или оранжевый цвет. Хроматы щелочей металлов (монохроматы) устойчивы только в щелочной среде и окрашивают раствор в желтый цвет. При подкислении раствора окраска усиливается из-за образования оранжевых дихроматов – солей двухромовой кислоты:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Дихроматы применяют в лабораторной практике как окислители. Во всех окислительно-восстановительных реакциях трехвалентный хром окисляется до шестивалентного, а шестивалентный восстанавливается всегда до трехвалентного. Дихромат аммония при нагревании разлагается. Происходит реакция самоокисления-самовосстановления с сильным разогревом:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

При этом образуется вулканообразный конус объемистого аморфно-

го оксида хрома (III) зеленого цвета. Изменение степени окисления хрома в растворе сопровождается изменением окраски, что позволяет аналитически определить концентрацию хрома путем добавления раствора восстановителя известной концентрации. Соединения хрома (III) похожи на аналогичные соединения железа (особенно растворимые соли). Сульфат хрома (III) образует квасцы (как алюминий и железо). Хромокалиевые квасцы окрашены в темно-фиолетовый цвет. Соединения хрома (II) – сильные восстановители и неустойчивы в присутствии влаги и воздуха (ср. со свойствами железа (II), с. 152).

Во всех соединениях хрома (III) его атомы окружены шестью ближайшими соседями, расположенными по вершинам октаэдра – правильного шестивершинного восьмигранника. Сильное предпочтение хрома к октаэдрическому окружению вызвано d^2-sp^3-гибридизацией, стабилизирующей октаэдрическую конфигурацию (с. 36).

Марганец Mn принадлежит к побочной подгруппе VII группы и способен проявлять максимальную степень окисления +7. Соответствующий оксид марганца (VII) - кислотный оксид образует сильную марганцовую кислоту $HMnO_4$, аналогичную хлорной $HClO_4$. Соли марганцовой кислоты – перманганаты. Наиболее известен перманганат калия $KMnO_4$, водный раствор которого применяют как антисептическое средство. Эти свойства обусловлены окислительной способностью марганца (VII). В зависимости от кислотности среды перманганаты восстанавливаются до соединений, в которых марганец имеет различные степени окисления, например до марганца (II) в кислой среде (с. 86).

Соли марганца (II) похожи на соли железа, кобальта и никеля (II). Ион Mn^{2+} придает розовую окраску растворам солей марганца (II).

Для **никеля** Ni и **кобальта** Co высшие степени окисления +3 и +4 не свойственны, и их соединения могут быть получены с трудом. Наиболее характерная степень окисления никеля и кобальта +2. Они, как и железо, образуют растворимые галогениды, сульфаты и нитраты.

Свойства железа, меди и цинка и их соединений будут рассмотрены отдельно.

§ 72. ЖЕЛЕЗО – ТИПИЧНЫЙ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

Самый распространенный в природе переходный металл – **железо** Fe, элемент побочной подгруппы VIII группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Атомный номер его 26, относительная атомная масса 55,847. Чистое железо – блестящий серебристо-белый металл. Железо - один из наиболее распространенных элементов в природе, по содержанию в земной коре (4,65% по массе) уступает лишь кислороду, кремнию и алюминию. Оно входит в состав многих оксидных руд – гематита, или красного железняка Fe_2O_3, магнетита Fe_3O_4 и др.

Железо имеет несколько полиморфных модификаций, отличающихся расположением атомов в кристалле. При нормальных условиях стабильна модификация железа, отличающаяся сильным магнетизмом. Будучи нагретым до 769 °C, железо теряет ферромагнитные свойства и при дальнейших превращениях остается немагнитным вплоть до температуры плавления 1539 °C. Кипит расплавленное железо при температуре около 3200 °C.



Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атома Fe – $3d^64s^2$. В соединениях железо проявляет различные степени окисления, в основном +2 и +3.

Железо – металл средней активности. Во влажном воздухе или в воде при обычных условиях легко окисляется до гидроксида с переменным содержанием воды ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$). Образующуюся бурую рыхлую массу называют *ржавчиной*. Разрушение железа под действием химически активной окружающей среды – один из основных коррозионных процессов. От коррозии ежегодно гибнет значительная часть производимого железа, в некоторых странах до 25%. В настоящее время успешно применяют такие методы борьбы с коррозией, как защитные покрытия, легирование (т.е. введение добавок), применение *ингибиторов* – веществ, тормозящих реакции окисления и гидратации.

Коррозионным процессам подвержено не только железо, но и другие металлы. В общем случае *химической коррозией* называют взаимодействие металла с окружающей средой, не сопровождающееся электрохимическими процессами.

К процессам химической коррозии относится взаимодействие металлов с кислородом и другими агрессивными газами (галогены, SO_2, H_2S, водяные пары, CO_2), разрушение металлов жидкими неэлектролитами и металлическими расплавами. Во всех случаях коррозия – окислительно-восстановительный процесс, при котором металл переходит в окисленное состояние.

Электрохимическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с растворами электролитов, электропроводящими органическими соединениями и расплавами солей. Разрушительное действие коррозии на железо связано с пористостью ржавчины, не предохраняющей металл от дальнейшего доступа кислорода и влаги.

В процессе коррозии происходит анодное растворение:

$$Fe = Fe^{2+} + 2\bar{e}$$

или образование твердых продуктов:

$$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2\bar{e}$$

Наиболее распространенные катодные процессы – выделение водорода:

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2\uparrow$$

и восстановление растворенного кислорода:

$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$$

или

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$$

В сухом воздухе при нагревании выше 200 °C железо покрывается плотной пленкой оксида. Этот процесс называют *воронением*. Воронение предохраняет металл от дальнейшего окисления при обычных температурах. При более высоких температурах в зависимости от условий окисления (температура и давление кислорода в газовой фазе) образуются различные оксиды FeO, Fe_3O_4 или Fe_2O_3.

Железо реагирует с водяным паром с выделением водорода:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

При взаимодействии с галогенами образуются соли железа (II и III).

Гидроксид и оксид железа (II) проявляют только основные свойства. Аналогичными свойствами обладают подобные гидроксиды и оксиды других 3*d*-элементов – хрома, марганца, кобальта и никеля. При избытке галогена образуется галогенид железа (III):

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

При нагревании с серой без доступа воздуха образуются сульфиды:

$$Fe + 2S = FeS_2 \text{ (ниже 700 °C)}$$

$$Fe + S = FeS \text{ (выше 700 °C)}$$

Железо легко растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

При этом образуются **соли железа (II).** При стоянии на воздухе водные растворы солей двухвалентного железа меняют окраску – буреют из-за частичного окисления железа (II) растворенным кислородом:

$$12FeCl_2 + 3O_2 + 6H_2O = 8FeCl_3 + 4Fe(OH)_3$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4[Fe(OH)]^{2+}$$

Концентрированная азотная кислота пассивирует железо, образуя на его поверхности пленку оксида (поэтому кислоту перевозят в железных цистернах).

Разбавленная азотная кислота окисляет и растворяет железо с выделением низших оксидов азота и образованием нитрата железа (III) (окислительная среда!).

Соли железа (III) в растворах сильно гидролизованы и показывают кислую реакцию. Аналитический реактив на трехвалентное железо – роданид калия KCNS. При добавлении его к раствору соли Fe^{3+} жидкость окрашивается в кроваво-красный цвет из-за образования роданида железа:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

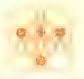
Эта реакция крайне чувствительна и позволяет обнаружить даже следы ионов Fe^{3+}.

Гидролиз солей Fe^{3+} обусловлен слабостью основных свойств оксида и гидроксида железа (III). При взаимодействии оксида железа (III) с основными оксидами образуются *ферриты*, например:

$$ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4$$

Ферриты никеля, цинка, магния, марганца и меди служат основой материалов электронной и вычислительной техники.

Известны высшие степени окисления железа: +4, +5 и +6, реализующиеся в некоторых сложных оксидах, например Ba_2FeO_4 (феррат (VI) бария). Эти соединения легко восстанавливаются до соединений железа (III).



§ 53. МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ

Элементы побочной подгруппы I группы **медь** Cu, **серебро** Ag, и **золото** Au известны с древнейших времен. Они встречаются в природе в самородном виде, что свидетельствует о химической инертности свободных металлов, резко усиливающейся от меди к золоту. Не случайно серебро и золото относят к благородным металлам. Все эти элементы в электрохимическом ряду напряжений металлов стоят правее водорода и вытесняются многими металлами из растворов солей:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

Аналоги **меди** – **серебро** и **золото**, легко восстанавливаются до свободного металла, например:

$$AgNO_3 + 2CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}H = Ag\downarrow + NO\uparrow + 2CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH$$

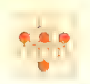
Соли серебра разлагаются под действием света, на чем основана фотография.

Известны соединения меди в степенях окисления +1, +2 и +3. Последние, однако, малочисленны и ограничиваются простыми и сложными оксидами и фторидами. Гораздо более распространены соединения меди (I) и меди (II). Соединения одновалентной меди менее устойчивы и похожи на аналогичные соединения серебра и золота (I). Соли двухвалентной меди по свойствам гораздо ближе к солям других двухзарядных катионов переходных металлов. Эти особенности меди неразрывно связаны с ее электронным строением. Основное состояние атома меди $3d^{10}4s^1$ обусловлено устойчивостью заполненной *d*-оболочки (ср. с атомом хрома), однако первое возбужденное состояние $3d^94s^2$ превышает основное по энергии всего на 1,4 эВ (около 125 кДж/моль). Поэтому в химических соединениях проявляются в одинаковой мере оба состояния, дающие начало двум рядам соединений меди (I) и (II).

Для серебра и золота также известны высшие степени окисления, вплоть до +7 в AuF_7.

§ 54. ПОБОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

Побочные элементы II группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева **цинк** Zn, **кадмий** Cd и **ртуть** Hg обладают рядом интересных особенностей, связанных с наличием заполненной, но близко лежащей к валентному уровню *d*-оболочки. Все они проявляют единственную степень окисления +2, однако их соединения существенно ковалентны. Это объясняется склонностью атомов цинка, кадмия и ртути к гибридизации *s*- и *p*-орбиталей. Для цинка ярко выражена sp^3-гибридизация, соответствующая тетраэдрическому окружению и типичному координационному числу 4. Так, только простые оксиды цинка и бериллия кристаллизуются с координацией 4. У кадмия, помимо sp^3-гибридизации, встречается уже гибридизация типа sp^2, приводящая к возникновению слоистых структур (ср. алмаз – графит). Для ртути преимущественно (в силу стерических затруднений) характерны линейная гибридизация *sp* и зигзагообразные цепочечные структуры.

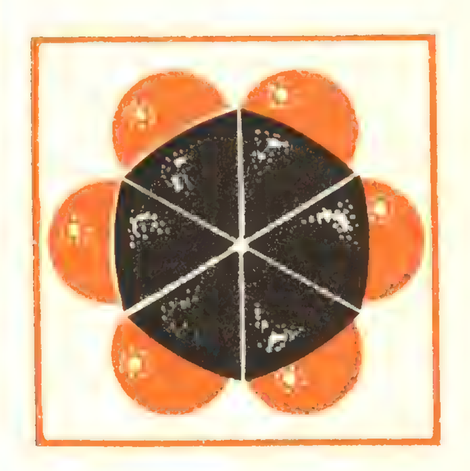


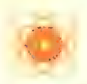
Цинк – активный металл, легко растворяется в кислотах, его соединения слабо амфотерны. При переходе к ртути основные свойства соединений несколько усиливаются, но химическая активность свободного металла резко падает. Ртуть интересна тем, что это единственный жидкий металл при нормальных условиях, встречается в самородном виде. Пары кадмия и ртути очень ядовиты.

Атомы ртути способны объединяться в группировки $[Hg_2]^{2+}$ за счет ковалентных связей, поэтому известные соединения ртути (I), например каломель Hg_2Cl_2, в действительности являются также соединениями ртути (II).

Все побочные элементы II группы образуют многочисленные металлоорганические соединения.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ





ВАЖНЕЙШИЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 75. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Во второй половине XVIII в. в химии выделились два направления: органическая химия как химия соединений, образующихся в результате жизнедеятельности организмов, и неорганическая химия как химия соединений неживого происхождения (например, минералы и т. п.). Проводя анализ продуктов сгорания органических соединений, французский химик А. Лавуазье установил, что все они содержат углерод. С тех пор утвердилось новое определение *органической химии* как химии соединений углерода.

До середины XIX в. развитие органической химии протекало в основном как накопление разрозненных экспериментальных фактов. Особые трудности при обобщении полученных результатов вызвало обнаружение явления *изомерии* органических соединений. Изомерами шведский химик Й. Берцелиус назвал соединения с одинаковым элементным составом, но разными химическими свойствами.

Открытие изомерии дало толчок к созданию структурной теории в химии. В ее основе лежит идея о том, что химические свойства вещества определяются взаимным расположением атомов в молекулах. Крупнейший вклад в создание структурной теории внесли немецкий химик Август Кекуле и русский химик А. М. Бутлеров. А. Кекуле впервые ввел изображение молекулы как ансамбля атомов, связанных химическими связями. Такое изображение представляет собой структурную формулу (подробнее о структурных формулах на с. 157) химического соединения. Он установил также, что атом углерода обычно образует четыре химические связи. При этом возможно образование связей и с другими атомами углерода, приводящее к длинным углеродным цепочкам. Явление изомерии было объяснено тем, что в молекулах с одним и тем же элементным составом существует возможность расположить атомы различными способами.

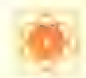
А. Бутлеров в свою очередь создал теорию строения органических соединений, основные положения которой можно сформулировать следующим образом:

1) атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности;

2) свойства вещества определяются не только качественным и количественным составом молекул, но и их строением, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно несвязанных;

3) строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.

Таким образом, создание структурной теории позволило объяснить многообразие органических соединений как следствие способности атомов углерода образовывать прочные химические связи как между собой, так и с другими атомами. Структурная теория дала ключ к систематизации химических свойств органических соединений, в основу которой положено их строение.



Дальнейшее развитие органической химии связано с созданием электронной теории строения органических соединений. Основная идея этой теории заключается в том, что атомы стремятся заполнить свою электронную оболочку за счет обобществления пары электронов двумя или несколькими атомами с образованием химических связей (с. 31).

К настоящему времени органическая химия сложилась в стройную науку, позволяющую планировать и осуществлять синтезы практически любых типов органических соединений, а также надежно предсказывать их химические и физико-химические свойства.

В последние годы бурное развитие получили направления органической химии, лежащие на стыках с неорганической химией и биологией. Первое направление – химия металлоорганических соединений – изучает вещества, содержащие связи металл – углерод. Второе направление – биоорганическая химия – изучает процессы превращения органических веществ в живой природе.

§ 76. СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Явление изомерии – существование различных соединений с одинаковым составом – обусловливает недостаточность одной лишь молекулярной формулы и необходимость использования структурной для описания органических соединений. Атомы, связанные химическими связями, в структурных формулах соединяют черточками, причем число черточек соответствует кратности связей. Целью написания структурных формул является лишь качественное изображение строения органических соединений. Они не отражают реальной геометрии молекулы.

Здесь и далее используется традиционно сложившееся в органической химии определение структурной формулы. В неорганической химии различают понятия графической и структурной формул. Отличие между ними заключается в том, что графическая формула не отражает реальной геометрии молекулы (т. е. длины связей и углов, образуемых атомами). Таким образом, в органической химии понятию «структурная формула» больше соответствует понятие «графическая формула» из неорганической химии.

Для удобства допускается несколько способов упрощенного изображения структурных формул, каждый из которых тем не менее не допускает их неоднозначного понимания (чтобы показать идентичность формул, используют математический знак тождества ≡):

$$\begin{array}{ccccccc} & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & \\ H- & C & - & C & - & C & -H \\ & | & & | & & | & \\ & H & & H & & H & \end{array} \equiv CH_3-CH_2-CH_3 \equiv \underset{\text{пропан}}{CH_3CH_2CH_3}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & H & & O & & H & \\ & | & & \| & & | & \\ H- & C & - & C & - & C & -H \\ & | & & & & | & \\ & H & & & & H & \end{array} \equiv CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \equiv \underset{\text{ацетон}}{CH_3COCH_3}$$



$$\equiv \quad \equiv$$

циклогексан

§ 77. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для классификации органических соединений по типам и построения их названий в молекуле органического соединения принято выделять *углеродный скелет* и *функциональные группы*.

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональные группы образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода.

ТИПЫ УГЛЕРОДНЫХ СКЕЛЕТОВ

Углеродные скелеты разделяют на *ациклические* (несодержащие циклов), *циклические* и *гетероциклические*:

ациклический циклический гетероциклический

В гетероциклическом скелете в углеродный цикл включается один или несколько атомов, отличных от углерода. Исторически сложилась традиция такие гетероатомы не рассматривать как функциональные группы, а считать их частью углеродного скелета.

В самих углеродных скелетах полезно классифицировать отдельные атомы углерода по числу химически связанных с ними атомов углерода. Если данный атом углерода связан с одним атомом углерода, то его называют первичным, с двумя – вторичным, тремя – третичным и четырьмя – четвертичным

$$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_3$$

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, то соединения, содержащие только одинарные связи углерод – углерод, называют *насыщенными*; соединения с кратными углерод – углеродными связями называют *ненасыщенными*. Соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода, называют *углеводородами*.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода, содержатся атомы других элементов. Эти атомы или их группировки, во многом определяющие химические и физические свойства органических соединений, называют функциональными группами.

Таблица 32. **Важнейшие функциональные группы**

Функциональная группа		Класс соединения
обозначение	название	
—F, —Cl, —Br, —I	Галоген	Галогенопроизводные углеводородов
—OH	Гидроксил	Спирты, фенолы
$>C{=}O$	Карбонил	Альдегиды, кетоны
$-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$	Карбоксил	Карбоновые кислоты
$-NH_2$	Аминогруппа	Амины
$-NO_2$	Нитрогруппа	Нитросоединения

Соединения, которые содержат несколько функциональных групп, называют полифункциональными.

Для описания свойств органических соединений полезным является понятие гомологического ряда. Гомологический ряд образуют соединения, отличающиеся друг от друга на группу $-CH_2-$ и обладающие сходными химическими свойствами.

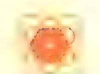
§ 78. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для передачи информации в каждой науке используется свой язык. Поскольку известно огромное число органических соединений, для органической химии важнейшее значение имеет составление общепринятых правил для их названия. В настоящее время используются правила, выработанные Международным союзом по чистой и прикладной химии (ИЮПАК русская транскрипция сокращенного названия организации на английском языке). Вместе с тем правила ИЮПАК позволяют употреблять названия органических соединений, построенные на основе устаревших тривиальной и рациональной номенклатур. (Правила использования этих номенклатур кратко изложены на с. 162.)

ПРАВИЛА ИЮПАК ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ НАЗВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

По правилам ИЮПАК название органического соединения строится из названия главной цепи, образующего корень слова, и названий функций, используемых в качестве приставок или суффиксов.

Для правильного построения названия необходимо провести выбор главной цепи и нумерацию атомов углерода в ней.



Выбор главной цепи обусловливается наличием в ней характеристических функций, приведенных в таблице 33 в порядке уменьшения их старшинства. Главная цепь должна содержать самую старшую из имеющихся в молекуле характеристических групп или максимальное число старших групп, если их несколько. Если таких возможностей несколько, то предпочтение отдается цепи, содержащей максимальное количество кратных связей. Если и таких вариантов несколько, то выбирают цепь с максимальным числом заместителей.

Таблица 33. **Характеристические функциональные группы**

Функция	Название	
	в префиксе	в суффиксе
—[COOH]	гидроксикарбонил	карбоновая кислота
—C[—OOH]		-овая кислота
—CHO	формил-	карбальдегид
—C[(=O)(—H)]	оксо-	-аль
>C[=O]	оксо-	-он
—OH	гидрокси-	-ол
$—NH_2$	амино-	-амин

Такие группы, как нитро-, галогены, углеводородный радикал, не входящий в главную цепь, не являются характеристическими и не влияют на выбор главной цепи. Их названия используются только в качестве приставок.

Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с того конца цепи, к которому ближе расположена старшая группа. Если таких возможностей оказывается несколько, то нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

Составление названия органического соединения. Основу названия соединения составляет корень слова, обозначающего предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь (например, мет-, эт-, проп-, бут-, пент-, гекс- и т. д.). Затем следует суффикс, характеризующий степень насыщенности, -ан, если в молекуле нет кратных связей, -ен – при наличии двойных связей и -ин для тройных связей, например пентан, пентен, пентин. Если кратных связей в молекуле несколько, то в суффиксе указывается число таких связей, например: -диен, -триен, а после суффикса обязательно арабскими цифрами указывается положение кратной связи (например, бутен-1, бутен-2, бутадиен-1,3):

$$CH_3—CH_2—CH{=}CH_2$$
бутен-1

$$CH_3—CH{=}CH—CH_3$$
бутен-2

$$CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$$
бутадиен-1,3



Далее в суффикс выносится название самой старшей характеристической группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначаются с помощью приставок. При этом они перечисляются не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывается цифрой перед приставкой, например: 3-метил; 2-хлор и т. п. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, то перед названием соответствующей группы словом указывается их количество (например, диметил-, трихлор- и т. д.). Все цифры в названиях молекул отделяются от слов дефисом, а друг от друга запятыми. Углеводородные радикалы имеют свои названия.

Предельные углеводородные радикалы:

$$\underset{\text{метил}}{CH_3-} \qquad \underset{\text{этил}}{CH_3-CH_2-} \qquad \underset{\text{пропил}}{CH_3-CH_2-CH_2-} \qquad \underset{\text{изопропил}}{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH-}$$

$$\underset{\text{бутил}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-} \qquad \underset{\textit{втор}\text{-бутил}}{CH_3-CH_2-\underset{|}{C}H-CH_3}$$

$$\underset{\text{изобутил}}{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH-CH_2-} \qquad \underset{\textit{трет}\text{-бутил}}{\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \end{array}}$$

Непредельные углеводородные радикалы:

$$\underset{\text{винил}}{CH_2{=}CH-} \qquad \underset{\text{этинил}}{HC{\equiv}C-} \qquad \underset{\text{аллил}}{CH_2{=}CH-CH_2-} \qquad \underset{\text{фенил}}{C_6H_5-} \qquad \underset{\text{бензил}}{C_6H_5-CH_2-}$$

Ниже приведены примеры названий органических соединений:

$$\underset{5}{CH_2}{=}\underset{4}{CH}-\underset{3}{CH_2}-\underset{2}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-\underset{1}{CH_3} \quad \text{пентен-4-он-2}$$

1) выбор главной цепи однозначен;

2) порядок нумерации обеспечивает старшей группе ($>C{=}O$) наименьший номер;

3) корень слова -пент; далее следует суффикс -ен, указывающий на наличие кратной связи. Оканчивается название суффиксом, обозначающим старшую группу в молекуле. (В данном случае суффикс -он указывает на наличие карбонильной группы.) Положение двойной связи и карбонильной группы указано арабскими цифрами:

$$H_2N\;\underset{4}{CH_2}-\underset{3}{\overset{\overset{OH}{|}}{CH}}-\underset{2}{\overset{\overset{CH_2-CH=CH_2}{|}}{CH}}-\underset{1}{C}\!\begin{array}{l} {/\!\!/}O \\ -H \end{array}$$

2-аллил-4-амино-3-гидроксибутаналь

6 Зак. 4085 Ю. Д. Третьяков

1) главная цепь содержит старшие группы $-OH-$ и $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$;

2) нумерация главной цепи обеспечивает старшей группе наименьший номер;

3) корень слова – бут; суффикс-ан указывает на отсутствие кратных связей, суффикс -аль выносят в конец слова, он обозначает самую старшую, в данном случае альдегидную, группу в молекуле. Названия остальных заместителей и функциональных групп выносят в приставки и перечисляют в алфавитном порядке. Для каждой функциональной группы или заместителя указывают его положение в молекуле.

Тривиальная номенклатура представляет собой совокупность несистематических, исторически сложившихся названий органических соединений (например: ацетон, уксусная кислота, формальдегид и т. д.). Важнейшие тривиальные названия вводятся в тексте при рассмотрении соответствующих классов соединений.

Рациональная номенклатура позволяет строить название вещества на основании сравнения его структуры с более простым соединением, выбранным в качестве прототипа. Способ такого построения иллюстрируют следующие примеры:

	триметилметан	ацетилацетон	фенилуксусная кислота
прототипы:	(метан)	(ацетон)	(уксусная кислота)
	$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	$C_6H_5-CH_2-COOH$

29. ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Выше было показано, что способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе и с другими атомами углерода, открывает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава – изомеров. Все изомеры делят на два больших класса – *структурные изомеры* и *стереоизомеры* (пространственные изомеры).

Структурными называют изомеры, отвечающие различным структурным формулам органических соединений.

Стереоизомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода и отличаются лишь их взаимным расположением в пространстве.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗОМЕРЫ

В соответствии с приведенной выше классификацией органических соединений по типам среди структурных изомеров выделяют три группы:

соединения, содержащие различные функциональные группы и относящиеся к различным классам органических соединений, например:



$$CH_3—CH_2—NO_2 \text{ и } HO(O=)C—CH_2—NH_2$$

нитроэтан аминоуксусная кислота (глицин)

– соединения, отличающиеся углеродными скелетами:

$$CH_3—CH(CH_3)—CH_3 \text{ и } CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$$

2-метилпропан (изобутан) бутан

– соединения, отличающиеся положением заместителя или кратной связи в молекуле:

$$CH_3—CH{=}CH—CH_3 \text{ и } CH_3—CH_2—CH{=}CH_2$$

бутен-2 бутен-1

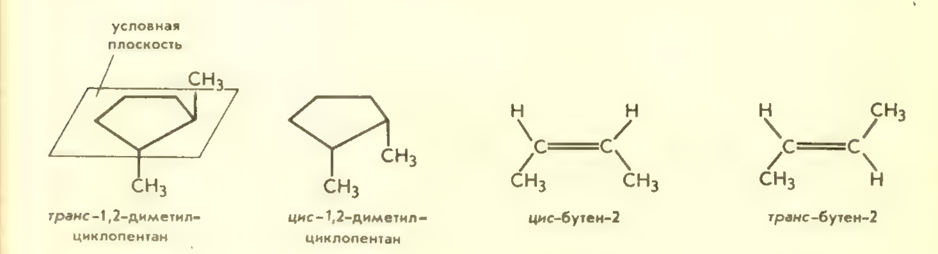
$$CH_3—CH(OH)—CH_3 \qquad CH_3—CH_2—CH_2—OH$$

пропанол-2 (изопропиловый спирт) пропанол-1 (пропиловый спирт)

СТЕРЕОИЗОМЕРЫ

Стереоизомеры можно также разделить на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь, или цикл. В таких молекулах часто возможно провести условную плоскость таким образом, что заместители у различных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис*-) или по разные стороны (*транс*-) этой плоскости. Если изменение ориентации этих заместителей относительно плоскости возможно только за счет разрыва одной из химических связей, то говорят о наличии геометрических изомеров. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами:



транс-1,2-диметилциклопентан

цис-1,2-диметилциклопентан

цис-бутен-2

транс-бутен-2

Оптическими изомерами называют молекулы, зеркальные изображения которых не совместимы друг с другом.

Таким свойством обладают молекулы, имеющие асимметрический центр – атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Например, в виде двух оптических изомеров существует молекула бутанола-2, содержащая один асимметрический центр:

зеркальная плоскость

H_3C, H, C, H_5C_2, OH | H, CH_3, C, HO, C_2H_5

асимметрический центр

В отличие от геометрических изомеров, оптические изомеры обладают одинаковыми физическими (температуры плавления, кипения и т. п.) и химическими свойствами. Различие между оптическими изомерами проявляется только по отношению к асимметрическим воздействиям. Одним из примеров такого воздействия является пропускание плоско-поляризованного света через раствор органического соединения. Оптические изомеры вращают плоскость поляризации такого света в различные стороны на один и тот же угол. Изомер, вращающий плоскость поляризации вправо, обозначается буквой *D*, а влево – буквой *L*. Очевидно, что смесь двух оптических изомеров в равных отношениях не способна изменить плоскость поляризации света. Таким образом, способность вещества изменить плоскость поляризации света (оптическая активность) указывает на наличие оптических изомеров в неравных отношениях.

Поскольку оптические изомеры обладают одинаковыми химическими свойствами, то в химических реакциях в отсутствие асимметрического воздействия они всегда образуются или расходуются в равных количествах. Возникает вопрос: какое значение для органической химии имеет явление оптической изомерии? Дело заключается в том, что многие вещества, синтезируемые в природе, обладают оптической активностью и часто представляют собой лишь один оптический изомер. Более того, многие биологически активные вещества (в частности, некоторые лекарственные препараты) оказывают свое действие лишь при условии их применения в виде одного из оптических изомеров. Поэтому в настоящее время получение органических соединений в виде отдельных оптических изомеров (асимметрический синтез) является одной из важных задач органической химии.

Соотношение между оптическими изомерами в ходе химической реакции может измениться лишь в том случае, если один из реагентов сам обладает оптической активностью. Таким действием обладают многие природные катализаторы химических реакций (например, ферменты, с. 57), которые избирательно осуществляют превращения лишь одного из оптических изомеров.

§ 80. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

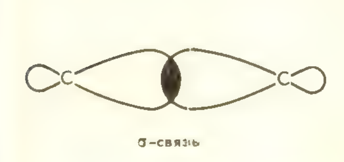
На основе идеи А. Бутлерова о существовании связи между строением и реакционной способностью органических соединений в органической химии разработана стройная теория, позволяющая на основе строения молекулы надежно предсказать ее химические свойства,



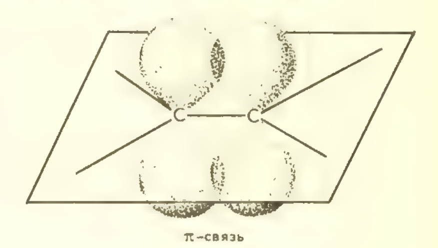
которые сопоставляются отдельным химическим связям, имеющимся в молекуле, а свойства связей, в свою очередь, рассматриваются с учетом взаимного влияния атомов и групп атомов в молекуле.

В подавляющем большинстве органических соединений атомы углерода образуют с другими атомами ковалентные связи. Химические свойства таких связей определяются тремя важнейшими факторами:

Геометрическими особенностями перекрывания электронных облаков (орбиталей). Если центр электронной плоскости лежит на оси, соединяющей два атома, то образующуюся связь относят к σ-типу (сигма-связь). Если центр электронной плотности лежит вне оси, соединяющей два атома, то образующаяся связь относится к π-типу (пи-связь):



σ-связь



π-связь

Полярностью связи. Полярность химической связи определяется различиями в электроотрицательности между образующими ее атомами (с. 33).

Прочностью связи (энергией образования связи).

Взаимное влияние атомов (групп атомов в молекуле) в органической химии описывают с помощью пространственных и электронных эффектов. *Пространственные (стерические эффекты)* определяют доступность реакционных центров в молекуле. С одной стороны, объемные группы могут пространственно блокировать реакционный центр и снижать реакционную способность молекулы. С другой стороны, взаимное отталкивание объемных заместителей может приводить к возникновению в молекуле дополнительного напряжения и способствует повышению ее реакционной способности.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Если под влиянием группы перемещение электронной плотности происходит по σ-связи, то электронный эффект называют индуктивным (*I*). В зависимости от того, удаляется ли электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным (−*I*) или положительным (+*I*). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности (с. 33) между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей:

$$\overset{\delta+}{CH_3} \longrightarrow \overset{\delta-}{Cl}$$

−I-эффект атома хлора

$$CH_3—CH_2—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|\,\delta}}{\underset{\underset{\displaystyle X}{|}}{C}} \longleftarrow \overset{\delta+}{CH_2}—CH_3$$

+I-эффект этильной группы

X – функциональная группа



Можно построить следующий ряд индуктивных эффектов заместителей (индуктивный эффект атома водорода условно принят за 0):

$$\overleftarrow{-I}\quad CCl_3, -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3, -CH_2NO_2, -H, -CH_3, -CH_2CH_3, -CH(CH_3)_2, -C(CH_3)_3 \quad \overrightarrow{+I}$$

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π-связям, называют *мезомерным эффектом* (M). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность:

$CH_3-\overset{+}{C}H-\ddot{O}H$

+M - эффект гидроксильной группы (указывает на перенос электронной плотности с *p*-орбитали атома кислорода на *p*-орбиталь положительно заряженного атома углерода)

$CH_2{=}CH-CH{=}O$

-M - эффект карбонильной группы (указывает на смещение электронной плотности к атому кислорода по π-орбиталям)

C — C — C — O

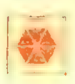
В отличие от индуктивного эффекта, где полное смещение пары электронов привело бы к разрыву химической связи, для мезомерного эффекта возможен случай полного смещения *p*- или π-электронов к одному из атомов. Образующиеся граничные структуры называют *мезомерными формами.*

$$[CH_3-\overset{+}{C}H-\ddot{O}H \leftrightarrow CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}\overset{+}{O}H]$$

$$[CH_2{=}CH-CH{=}O \leftrightarrow CH_2{=}CH-\overset{+}{C}H-O^- \leftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH{=}CH-O^-]$$

Мезомерные формы для протонированной молекулы этаналя (ацетальдегида) и молекулы пропен-2-аля (акролеина).

Следует особо подчеркнуть, что мезомерные формы описывают не разные, а одну и ту же молекулу! Мезомерные формы являются лишь удобным *способом изображения*, позволяющим легко выявить потенциальные реакционные центры в молекуле. Под влиянием индуктивного и мезомерного эффектов может происходить перераспределение электронной плотности в молекуле. Важнейшим случаем такого перераспределения является рассредоточение частичного или полного (отри-



цательного или положительного) заряда, локализованного у одного атома углерода по всей молекуле. Такое явление называют *делокализацией*. Понятие делокализации является для органической химии фундаментальным, поскольку преобладающим обычно оказывается тот путь реакции, в котором промежуточно образующийся на атоме углерода заряд делокализуется в максимальной степени.

Например, при протонировании молекулы 2-метилпропена (изобутилена) из двух возможных катионов (первичного или третичного) образуется третичный катион. Это объясняется тем, что в *трет*-бутильном катионе положительный заряд делокализуется с участием трех метильных групп, проявляющих $+I$-эффект, а в первичном катионе стабилизации способствует положительный индуктивный эффект лишь одной изопропильной группы:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C^+{-}CH_3 \qquad (CH_3)_2C{=}CH_2 \overset{H^+}{\not\rightarrow} (CH_3)_2CH{-}CH_2^+$$

$$\overset{\delta\delta+}{CH_3} \xrightarrow{+I} \overset{\delta+}{C} \xleftarrow{+I} \overset{\delta\delta+}{CH_3}, \quad \overset{\delta\delta+}{CH_3} \xrightarrow{+I} C$$

Аналогично из двух возможных катионов, образующихся при протонировании 1,3-бутадиена, образуется лишь один, в котором положительный заряд стабилизируется за счет $+M$-эффекта:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} [CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2]$$

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \overset{H^+}{\not\rightarrow} \overset{+}{C}H_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

§ 81. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В органической химии реакции классифицируют по структурному (табл. 2, с. 11) признаку (т.е. по изменениям, которые претерпевают молекулы) и по механизму.

Все структурные изменения в органической химии рассматривают относительно атома (или атомов) углерода, участвующих в реакции. При этом наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

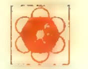
присоединение $RCH{=}CH_2 \xrightarrow{XY} RCHX{-}CH_2Y$

– *замещение* $RCH_2X + Y \rightarrow RCH_2Y + X$

– *отщепление* $RCHX{-}CH_2Y \rightarrow RCH{=}CH_2 + XY$

– *изомеризация* $X{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH(X){-}CH_3$

– *деструкция* $R{-}R' \xrightarrow{XY} RX + R'Y$



Для классификации реакций по механизму требуется установление всех элементарных стадий образования и разрыва связей, приводящих в конечном итоге к превращению исходного вещества в продукт. Если разрыв старых и образование новых химических связей происходят одновременно, то реакцию называют *синхронной* или одностадийной. Название механизма сложной (многостадийной) реакции дается по механизму самой медленной ее стадии, называемой *лимитирующей* (с. 51). Каждая из стадий механизма сложной реакции завершается образованием промежуточного соединения. В одних случаях такие соединения, называемые *интермедиатами*, достаточно устойчивы и могут быть выделены из реакционной смеси. В других случаях они чрезвычайно нестабильны и практически мгновенно претерпевают дальнейшие химические превращения.

Во многих органических реакциях в качестве нестабильных интермедиатов выступают соединения трехвалентного углерода.

Различают три типа таких соединений. Если химическая связь разрывается гомолитически, то образуются *радикалы* – нейтральные частицы с семью электронами у атома углерода. Если же происходит гетеролитический разрыв связи, то возможно образование либо *карбанионов* отрицательно заряженных частиц с восемью электронами на атоме углерода, либо *карбокатионов* – положительно заряженных частиц с шестью электронами на атоме углерода:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} H \\ \ddot{} \\ CH_3:\underset{\cdot\cdot}{C}\cdot \\ CH_3 \end{array} & \begin{array}{c} H \\ \ddot{} \\ CH_3:\underset{\cdot\cdot}{C}^{+} \\ CH_3 \end{array} & \begin{array}{c} Cl \\ \ddot{} \\ Cl:\underset{\cdot\cdot}{C}:^{-} \\ Cl \end{array} \end{array}$$

изопропил-радикал изопропил-катион трихлорметил-анион

Реакции, в ходе которых происходит гомолитический разрыв связи, называют радикальными. Реакции, сопровождающиеся гетеролитическим разрывом связи, называют ионными.

Если в ходе химической реакции реагент представляет рассматриваемому органическому соединению для образования новой связи два электрона, то его называют *нуклеофилом*, а реакцию нуклеофильной. Если же новая химическая связь образуется за счет пары электронов рассматриваемого органического соединения, то реакцию называют электрофильной, а реагент – *электрофилом*.

Нуклеофильные свойства проявляют частицы, имеющие неподеленную пару электронов или несущие отрицательный заряд (например, OH^-, Cl^-, $\ddot{N}H_3$, $R\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H$). Электрофильные свойства обычно проявляют частицы, имеющие вакантную валентную орбиталь, например: H^+, Br^+, NO_2^+, BF_3.

В соответствии с вышесказанным, хлорирование метана под действием света (с. 171) классифицируют как радикальное замещение, присоединение галогенов к алкенам (с. 175) как электрофильное присоединение, а гидролиз алкилгалогенидов - как нуклеофильное замещение (с. 191).

В особый тип реакций органических соединений выделяются окисление и восстановление. Поскольку понятие формальной степени окисления не нашло распространения в органической химии, классификация окислительно-восстановительных реакций вызывает определенные сложности. В общем случае можно сказать, что реакции, в результате



которых молекула органического соединения теряет молекулу водорода или приобретает атом кислорода, называют окислением. И наоборот, восстановление представляет собой потерю атома кислорода или присоединение молекулы водорода:

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow[H_2]{} CH_3—CHO \text{ (окисление)}$$

$$CH_3—CHO \xrightarrow{+1/2O_2} CH_3—COOH \text{ (окисление)}$$

$$CH_3—CH_2—COOH \xrightarrow[-H_2O]{+2H_2} CH_3—CH_2—CH_2OH \text{ (восстановление)}$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[Ni]{+H_2} CH_3—CH_3 \text{ (восстановление)}$$

В то же время реакция дегидратации спирта

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2{=}CH_2 \text{ (отщепление)}$$

не рассматривается как окислительно-восстановительная, поскольку одновременно происходит потеря молекулой атома кислорода и двух атомов водорода.

Прежде чем перейти к рассмотрению химии отдельных классов органических соединений, отметим одну общую особенность реакций органических соединений, во многом нехарактерную для неорганических соединений.

В органической химии часто наблюдается одновременное протекание реакций по нескольким направлениям, приводящее к различным продуктам. Такое отличие связано с тем, что взаимопревращение органических соединений, как правило, требует небольших (по сравнению с неорганическими веществами) затрат энергии. Поэтому в органической химии необходимо уметь выделять альтернативные направления реакций и уметь надежно предсказывать преобладающее направление процесса. Для того чтобы предсказать, какой из двух или более продуктов образуется в данной реакции, необходимо прежде всего установить, является ли она обратимой и устанавливается ли равновесие в условиях ее проведения.

Если в ходе химической реакции установилось равновесие, то соотношение между исходными и конечными продуктами не зависит от механизма реакции, а определяется лишь термодинамической устойчивостью исходных и конечных соединений (пример – присоединение брома к бутадиену-1,3) (с. 182). Если же химическая реакция протекает необратимо и приводит к образованию нескольких продуктов, то соотношение между продуктами определяется механизмом реакции, а именно сравнительной устойчивостью промежуточных частиц или соединений, образующихся на самой медленной, лимитирующей стадии реакции (пример – присоединение галогеноводородов к пропилену) (с. 176).

ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 82. АЛКАНЫ (НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Насыщенными называют углеводороды, не содержащие кратных (двоиных или тройных) связей. Состав насыщенных углеводородов отвечает молекулярной формуле $C_nH_{2n+2-2m}$, где m – число циклов в молекуле. Насыщенные углеводороды, не содержащие циклов, называют предельными:

$CH_3—CH_2—CH_3$

пропан

$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$

2,2-диметилпропан (неопентан)

CH_3–(циклогексан)

метилциклогексан

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В гомологических рядах насыщенных углеводородов температуры плавления и кипения плавно возрастают с увеличением молекулярной массы. При возрастании степени замещенности атома углерода среди изомерных насыщенных углеводородов температура кипения снижается.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Общий обзор. В насыщенных углеводородах атом углерода почти всегда находится в sp^3-гибридном состоянии (с. 36), для которого характерно наличие четырех σ-связей, образующих между собой угол 109°.

(Исключение составляют молекулы, содержащие малые (трех- и четырехчленные) циклы, для которых построение углеродного скелета невозможно без уменьшения угла С—С—С. Например, в циклопропане угол С—С—С составляет 60°, а в циклобутане–90°.)

Заместитель в этом случае располагается в вершинах воображаемого тетраэдра, в центр которого помещен рассматриваемый атом углерода. Длины связей углерод–углерод и углерод–водород составляют 0,154 и 0,112 нм, а их энергии соответственно равны 346 и 413 кДж/моль. Оба типа этих связей относят к прочным и, следовательно, малореакционноспособным. Дополнительно реакционная способность углерод–углеродных связей снижается за счет их пространственной экранированности в молекулах атомами водорода, образующими своеобразную оболочку вокруг углеродного скелета. Эти обстоятельства объясняют низкую реакционную способность насыщенных углеводородов, которые получили название парафинов (от греч. «лишенный родства»). Поэтому

Таблица 34. **Физические свойства углеводородов**

Название	Структурная формула	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C (760 мм рт. ст.)	Плотность, г/см³
Метан	CH_4	– 183	– 161	0,424 [1]
Этан	$CH_3—CH_3$	– 172	– 89	0,546 [1]
Пропан	$CH_3—CH_2—CH_3$	– 188	– 42	0,501 [2]
Бутан	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	– 135	– 0,5	0,579 [2]
Пентан	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	– 130	36	0,626
2-Метилбутан (изопентан)	$(CH_3)_2—CHCH_2—CH_3$	– 160	28	0,620
2,2-Диметилпропан (неопентан)	$(CH_3)_3CCH_3$	– 20	9	0,614
Циклопентан	(пятиугольник)	– 94	49	0,746
Гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	– 95	69	0,659
Декан	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	– 30	174	0,730
Эйкозан	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	37	342	

[1] При температуре кипения.
[2] Под давлением.

насыщенные углеводороды вступают в химические реакции либо с очень высокореакционноспособными соединениями, либо под воздействием высоких температур. В первом случае реакции сопровождаются разрывом связей углерод–водород, как пространственно более доступных. Во втором случае происходит разрыв энергетически менее прочной связи углерод–углерод. Низкая (близкая к нулю) полярность связи углерод–водород обусловливает ее преимущественный разрыв по гомолитическому механизму (с. 33). Поэтому наиболее легко протекают реакции углеводородов с радикалами – нестабильными незаряженными частицами, имеющими неспаренный электрон.

Таким образом, можно выделить следующие важнейшие типы химических реакций насыщенных углеводородов:

– *реакции радикального замещения;*

– *высокотемпературные превращения углеводородов: изомеризация и деструкция;*

– *реакция с кислородом, сопровождающаяся деструкцией;*

– *горение.*

Радикальное замещение в насыщенных углеводородах. Пример такой реакции – хлорирование метана. Механизм реакции включает стадии инициирования – генерирования реакционноспособного хлор-радикала при нагревании или облучении молекулярного хлора. Далее следует отрыв атомом хлора атома водорода от молекулы метана с образованием хлористого водорода и алкильного радикала. Затем происходит отрыв углеводородным радикалом атома хлора от новой молекулы Cl_2, в результате чего образуется молекула хлористого метила и вновь генерируется хлор-радикал:

$$Cl_2 \xrightarrow{t} 2Cl^{\cdot} \quad \text{инициирование} \qquad 1$$

$$\left.\begin{array}{l} \cdot Cl + CH_4 \rightarrow HCl + \cdot CH_3 \qquad 2 \\ \cdot CH_3 + Cl_2 \rightarrow Cl\cdot + CH_3Cl \qquad 3 \end{array}\right\} \text{развитие цепи}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3^{\cdot} + Cl\cdot \rightarrow CH_3Cl \qquad 4 \\ CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \rightarrow CH_3{-}CH_3 \qquad 5 \end{array}\right\} \text{обрыв цепи}$$

Таким образом, особенностью радикальных реакций является генерирование новой радикальной частицы при образовании каждой молекулы продукта замещения. Теоретически для протекания этой реакции необходимо лишь инициировать ее, а далее она будет идти самопроизвольно. Такие процессы получили название цепных, а стадии *2*, *3* - развития цепи. Реакции радикалов с радикалами (стадии *4*, *5*), приводящие к обрыву цепи, протекают достаточно редко. Причина этого заключается в том, что концентрация радикалов в реакционной смеси, как правило, низка, а их реакционная способность очень велика. Поэтому радикал гораздо быстрее реагирует со следующей молекулой углеводорода, чем встречает другой радикал. Следует отметить, что радикальные реакции отличаются низкой селективностью. Так, при хлорировании метана происходит образование не только хлорметана, но и дихлорметана и частично трихлорметана (хлороформа). Тетрахлорметан в этих условиях практически не образуется.

Другим важным примером реакции радикального замещения в насыщенных углеводородах является сульфохлорирование, протекающее при проведении радикального хлорирования в избытке оксида серы (IV):

$$CH_4 + Cl_2 + SO_2 \xrightarrow{t} \underset{\text{метансульфохлорид}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}Cl} + HCl \xrightarrow{NaOH} CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}{-}ONa + NaCl + H_2O$$

Продукты щелочного гидролиза сульфохлоридов - натриевые соли органических сульфокислот - являются важнейшими компонентами синтетических моющих средств.

Высокотемпературные реакции углеводородов. Как отмечалось выше, при нагревании углеводородов до температур выше 400 °С происходит разрыв наименее прочных С—С связей. Образующиеся радикалы отрывают атом водорода либо от непрореагировавшей молекулы, либо от другого углеводородного радикала с образованием соответственно алканов или алкенов с меньшим числом атомов углерода:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t} CH_3^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_2CH_3$$

$$CH_3^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_2CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2{=}CH_2$$

$$CH_3^{\cdot} + CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_4 + \cdot CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Этот процесс особенно важен для получения низкокипящих нефтяных фракций ($t_{кип}$ бензина 30–200 °С, $t_{кип}$ керосина 150–300 °С) из более высококипящих (мазут, битум).



Катализаторы на основе металлов или их солей способны оказать важное влияние на высокотемпературные реакции алканов. Например, при использовании платиновых катализаторов преимущественно происходит образование непредельных углеводородов – алкенов или циклоалканов. Удается подобрать условия, в которых протекает и более глубокое дегидрирование, приводящее к образованию из предельных углеводородов ароматических соединений (бензола, толуола и т. д.). В присутствии хлорида алюминия происходит образование более разветвленных углеводородов из менее разветвленных. При температурах выше 800 С происходит более глубокая деструкция углеводородов (пиролиз), приводящая к разрыву большой части С—Н-связей. Примером промышленно важной реакции пиролиза является получение ацетилена из метана:

$$2CH_4 \xrightarrow{t > 1500} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

Из приведенных примеров становится ясно, что высокотемпературные реакции насыщенных углеводородов являются важнейшим промышленным способом получения различных химических соединений из нефтяного сырья, 5% которого почти полностью обеспечивают современную химическую промышленность. 95% нефтяного сырья до сих пор используются топливно-энергетическим комплексом.

Горение углеводородов. При взаимодействии углеводородов с кислородом при высоких температурах происходит их полная деструкция с образованием углекислого газа и воды. Поскольку продукты горения термодинамически намного более устойчивее исходных углеводородов, реакция сопровождается выделением большого количества тепла. За счет этого тепла температура реакции поддерживается на уровне, достаточном для ее полного протекания. В настоящее время углеводороды являются одними из важнейших энергоносителей – источников тепла и энергии, используемых человеком.

Следует отметить, что реакции сжигания углеводородов и других органических соединений используются и в научных целях для определения их относительной термодинамической устойчивости (с. 49). Например, при сжигании *н*-пентана выделяется энергии 6337 кДж/моль, а при сжигании изомерного 2,2-диметилпропана 6357 кДж/моль. Следовательно, молекула *н*-пентана термодинамически устойчивее.

ВАЖНЕЙШИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Метан (CH_4) – основной компонент природного газа. Используется как топливо и как исходное соединение для синтеза важных органических веществ: метанола, формальдегида, галогенопроизводных метана, нитрометана.

Этан (CH_3-CH_3) является продуктом переработки нефти или выделяется из природного газа. Используется в синтезе этилена, хлорпроизводных этана.

Бутаны (C_4H_{10}) используются как топливо, а также как исходные соединения в органическом синтезе (например, синтез бутадиена-1,3, уксусной кислоты и т. д.).



§ 83. АЛКЕНЫ (ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Алкенами называют углеводороды, содержащие двойную углерод-углеродную связь:

$CH_3—CH{=}CH_2$ пропен (пропилен) $CH_3—CH{=}CH—CH_3$ бутен-2

Получение алкенов. Важнейшие методы:

– дегидрирование насыщенных углеводородов (с. 172):

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow[-H_2]{Pt} CH_2{=}CH_2$$

– дегидрогалогенирование алкилгалогенидов под действием оснований (с. 190):

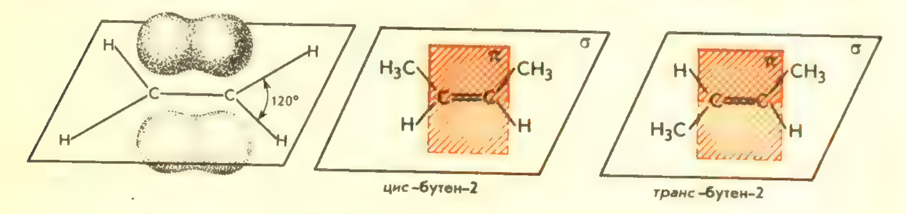
$$CH_3—CH_2—CH_2Br \xrightarrow[t]{KOH} CH_3—CH{=}CH_2 + KBr + H_2O$$

– дегидратация спиртов (с. 198):

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{H^+} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

Общий обзор. Атомы углерода, образующие двойную связь, в молекуле алкена находятся в sp^2-гибридном состоянии (с. 37). Три σ-связи таких атомов располагаются в одной плоскости и образуют между собой угол 120°. π-Связь образуется за счет перекрывания двух *p*-орбиталей, причем центры электронной плотности π-связи лежат над и под осью, соединяющей два атома углерода, образующих кратную связь. Особенностью строения алкенов является невозможность свободного вращения атомов углерода вокруг кратной связи. Следствием этого является возможность геометрической (*цис*-, *транс*-) изомерии (с. 163):



цис-бутен-2 транс-бутен-2

Для предсказания химических свойств алкенов следует учесть, что π-связь оказывается гораздо менее прочной, чем σ-связь С—С (ср. 264,4 и 345,6 кДж/моль). Кроме того, она пространственно более доступна для атаки реакционноспособных соединений. Поэтому алкены гораздо более реакционноспособны, чем алканы. Наиболее характерной для них реакцией является присоединение, приводящее к разрыву π-связи с образованием двух новых σ-связей с участием реагента. Напротив, реакции замещения для алкенов не имеют большого значения. Поскольку элект-

роны, находящиеся на богатой энергией π-орбитали алкена, могут быть легко оторваны, они становятся легкой добычей электрон-дефицитных частиц – электрофилов и радикалов.

Многие реакции алкенов с менее реакционноспособными молекулами протекают благодаря активации двойной связи за счет комплексообразования с переходными металлами. Важным примером таких реакций является каталитическое гидрирование алкенов.

Особым типом реакций присоединения к алкенам является их полимеризация, которая может катализироваться как электрофилами, так и радикалами или соединениями переходных металлов.

Таким образом, можно выделить следующие важнейшие типы реакций алкенов:

– *электрофильное присоединение по двойной связи,*
– *окисление, сопровождающееся разрывом кратной связи,*
– *каталитическое гидрирование,*
– *полимеризация.*

Электрофильное присоединение к алкенам (присоединение брома, галогеноводородов, воды). Присоединение брома приводит к получению вицинальных дибромидов. Реакция обычно протекает очень легко, и обесцвечивание раствора брома при его добавлении к органическому соединению является качественной реакцией на двойную связь углерод углерод:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

На примере реакции бромирования этилена рассмотрим общий механизм электрофильного присоединения к алкенам. Ключевой стадией реакции является перенос двух электронов с π-связи на молекулу брома, приводящий к образованию связи бром – углерод, бромид-аниона и возникновению положительного заряда на втором sp^2-гибридном атоме углерода. Образующийся на первой стадии реакции карбокатион является высокореакционноспособной частицей и быстро реагирует с нуклеофилом – бромид-анионом с образованием 1,2-дибромэтана:

$$CH_2{=}CH_2 + \overset{\delta+}{Br} - \overset{\delta-}{Br} \rightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH_2{-}Br + Br^- \quad \text{(медленная стадия)}$$

$$\overset{+}{C}H_2{-}CH_2{-}Br + Br^- \rightarrow Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br \quad \text{(быстрая стадия)}$$

Присоединение галогеноводородов к алкенам. Эта реакция является важным способом получения алкилгалогенидов. На первой стадии реакции в качестве электрофила выступает протон:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3{-}CH_2Br$$

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \rightarrow CH_3{-}CH_2^+ \quad \text{(медленная стадия)}$$

$$CH_3{-}CH_2^+ + Br^- \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}Br \quad \text{(быстрая стадия)}$$

В отличие от симметричной молекулы брома присоединение галогеноводородов к несимметрично замещенным алкенам, например к про-



пилену, может привести к образованию двух изомерных продуктов реакции:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Br$$

2-бромпропан 1-бромпропан

Строение преобладающего изомера может быть предсказано на основании правила В. В. Марковникова. Правило, сформулированное для случая присоединения галогеноводородов, гласит: атом галогена будет присоединяться к наименее гидрогенизированному атому углерода. Например, при присоединении бромистого водорода к пропилену основным продуктом будет 2-бромпропан, а не 1-бромпропан:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \begin{cases} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \\ CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2 \end{cases}$$

(вторичный катион более устойчив – образуется быстрее)

(первичный катион менее устойчив – образуется медленнее)

механизм скоростьопределяющей стадии

Теоретическое обоснование правила Марковникова заключается в том, что в реакции электрофильного присоединения быстрее будет образовываться более устойчивый катион, а более устойчивым является катион, в котором положительный заряд в наибольшей степени распределен между всеми атомами углерода – делокализован. (О делокализации см. с. 167.) Например, 2-пропильный катион более устойчив, чем 1-пропильный катион, поскольку первый стабилизируется за счет положительного индуктивного эффекта двух метильных групп, а во втором катионе стабилизации способствует лишь положительный индуктивный эффект одной этильной группы (с. 165). Поскольку реакция присоединения бромистого водорода к пропилену протекает необратимо, основным продуктом реакции является 2-бромпропан. Однако, в присутствии пероксидов, реакция идет не по механизму электрофильного присоединения, как выше, а по радикальному механизму. Образуется преимущественно более устойчивый радикал бромпропана, приводя к 1-бромпропану.

Присоединение воды к алкенам – получение спиртов. Концентрации протонов, имеющейся в воде, недостаточно для осуществления реакции электрофильного присоединения. Поэтому реакцию гидратации проводят в присутствии кислот, обычно серной. Образующийся на первой стадии реакции карбокатион может прореагировать с любым из имеющихся в реакционной смеси нуклеофилов, прежде всего с гидросульфат-анионом или с молекулой воды:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^+ + H_2O} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

этанол
(этиловый спирт)

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \rightarrow CH_3{-}CH_2^+$$



$$CH_3-CH_2^+ \xrightarrow{HSO_4^-} CH_3-CH_2-OSO_3H$$

этиловый эфир серной кислоты

$$CH_3-CH_2^+ \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3-CH_2-OH$$

$$CH_3-CH_2^+ \xrightarrow[H^+]{CH_3-CH_2-OH} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$$

этиловый эфир (см. с. 197)

Конечный результат реакции определяется условиями ее проведения. При использовании больших количеств высококонцентрированной серной кислоты и на холоде образуется моноэтиловый эфир серной кислоты. Использование более разбавленной кислоты и нагревание приводит к образованию спирта. Первоначально образующаяся протонированная форма спирта является сильной кислотой и легко теряет протон. Таким образом происходит регенерация протона, и для осуществления реакции достаточно использовать лишь небольшое количество кислоты, которая играет роль катализатора.

Окисление алкенов является еще одной важной реакцией, приводящей к присоединению по двойной связи. Алкены легко реагируют с раствором перманганата калия, образуя вицинальные диолы. При окислении этилена образуется этиленгликоль простейший представитель этого класса соединений. Обесцвечивание водного раствора перманганата калия наряду с бромированием является качественной реакцией на двойную связь углерод-углерод:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4} \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$$

этандиол-1,2 (этиленгликоль)

Каталитическое гидрирование алкенов протекает в присутствии металлов. Роль катализатора заключается в активации π-связи за счет комплексообразования с металлом, в активации реагента и в обеспечении наиболее выгодной взаимной ориентации алкена и реагента. Важнейшим примером таких реакций является каталитическое гидрирование-присоединение молекулярного водорода к алкенам в присутствии металлов-обычно никеля, палладия или платины:

$$CH_3-CH{=}CH_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3-CH_2-CH_3$$

Полимеризация алкенов - особый тип реакций. *Полимерами* называют вещества, молекулы которых состоят из большого количества повторяющихся звеньев. Молекулу полимерного вещества называют *макромолекулой*, а процесс соединения многих молекул в макромолекулу - *полимеризацией*. Молекулу низкомолекулярного соединения, вступающего в полимеризацию, называют мономером:

$$nCH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} (CH_2-CH_2)_n$$

этилен (мономер) полиэтилен (полимер)

Рассмотрим этот процесс на примере полимеризации этилена под действием кислот (*катионная полимеризация*):

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2^+$$

$$\rightarrow\ldots\rightarrow CH_3{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}CH_2^+ \xrightarrow{HSO_4^-} CH_3{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}CH_2OSO_3H$$

обрыв растущей полимерной цепи
n - степень полимеризации

Как было показано ранее (с. 176), протонирование этилена приводит к этильному катиону, который реагирует с одним из нуклеофилов, имеющихся в системе, а именно водой или гидросульфат-анионом. Однако если использовать для протонирования этилена небольшие (каталитические) количества концентрированной серной кислоты, то концентрация этих нуклеофилов оказывается низкой и единственным нуклеофилом, который способен стабилизировать образовавшийся этильный катион, является непротонированная молекула этилена. Присоединение этильного катиона к этилену приводит к образованию бутильного катиона, который в свою очередь может присоединяться к следующей молекуле этилена. Повторяющийся таким образом процесс роста углеродной цепи может случайно оборваться за счет присоединения другого нуклеофила - воды или гидросульфат-аниона.

Отношение молекулярной массы в полученной полимерной молекуле к молекулярной массе мономера - этилена называют *степенью полимеризации*. Поскольку в процессе полимеризации обрыв полимерной цепи носит случайный характер и трудно добиться образования всех молекул с одинаковой длиной цепи, обычно говорят о *средней степени полимеризации*.

Полимеризация, так же как и другие реакции присоединения к алкенам, может инициироваться не только электрофилами, но и радикалами и соединениями металлов.

ВАЖНЕЙШИЕ АЛКЕНЫ

Этилен ($CH_2{=}CH_2$) и *пропилен* ($CH_3{-}CH{=}CH_2$) используют в качестве исходных соединений в органическом синтезе, а также для синтеза полиэтилена и полипропилена.

§ 84. АЛКИНЫ (АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Алкинами называют углеводороды, содержащие тройную углерод углеродную связь:

$CH_3{-}C{\equiv}CH$ — пропин $\qquad$ $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ — бутин-2

Получение алкинов. Общий метод состоит в отщеплении двух молекул галогеноводорода из геминальных или вицинальных дигалогеналканов под действием оснований:



$$CH_3-CBr_2-CH_3 \xrightarrow[t,\ \text{этанол}]{KOH} CH_3-C\equiv CH$$

$$CH_3-CHBr-CH_2Br \xrightarrow[t,\ \text{этанол}]{KOH} CH_3-C\equiv CH$$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Общий обзор. Тройная связь образуется двумя атомами углерода в *sp*-гибридном состоянии. Две σ-связи расположены под углом 180°, а две π-связи расположены в перпендикулярных плоскостях. Наличие π-связей обусловливает способность алкинов, так же как и алкенов, вступать в реакции присоединения (электрофильного или радикального). Однако особенностью тройной связи является ее пониженная по сравнению с алкенами реакционная способность по отношению к электрофилам. Причина этого заключается в том, что при переходе от двойной связи, образованной sp^2-гибридными атомами углерода, к тройной связи, образованной *sp*-гибридными атомами углерода, происходит возрастание *s*-характера гибридизации (с. 37), следствием которого является приближение и более прочное удерживание электронов атомом углерода. По той же причине *sp*-гибридный атом углерода способен более эффективно стабилизировать отрицательный заряд, что объясняет проявление алкинами с концевыми тройными связями свойств очень слабых кислот. Таким образом, к важнейшим химическим свойствам ацетиленов можно отнести:

– *реакции присоединения к кратной связи,*
– *реакции ди-, три- и полимеризации,*
– *реакции, в которых ацетилены проявляют свойства слабых кислот.*

Электрофильное присоединение к алкинам, например присоединение брома к ацетилену, приводит к образованию дибромэтилена, который в свою очередь может реагировать с избытком брома с образованием тетрабромэтана:

$$HC\equiv CH \xrightarrow{Br_2} H-\underset{|}{\overset{Br}{C}}=\underset{|}{\overset{Br}{C}}H \xrightarrow{Br_2} CHBr_2-CHBr_2$$

Пониженная способность ацетиленов к реакциям электрофильного присоединения проявляется в том, что в отличие от алкенов ни хлористый водород, ни вода в серной кислоте не присоединяются по тройной связи. Для активации хлористого водорода используют хлорид алюминия (III) - сильную кислоту Льюиса (с. 74):

$$CH\equiv CH \xrightarrow[AlCl_3]{HCl} CH_2=CHCl$$

хлорэтилен
(винилхлорид)

(винилхлорид используется для получения важнейшего полимера – поливинилхлорида).



Присоединение воды к ацетилену катализируется солями ртути (II):

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O} [\underset{\text{енол}}{CH_2{=}CH{-}OH}] \rightarrow CH_3{-}C\begin{matrix}{/\!\!/}O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Виниловый спирт – енол неустойчив и перегруппировывается в изомерный ацетальдегид за счет переноса протона. Движущей силой изомеризации является большая устойчивость двойной связи C=O по сравнению со связью C=C:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O} \begin{cases} \rightarrow [CH_3{-}\underset{\substack{|\\OH}}{C}{=}CH_2] \rightarrow CH_3{-}\overset{\substack{O\\\|}}{C}{-}CH_3 \\ \not\rightarrow \left[CH_3{-}CH{=}\underset{\substack{|\\OH}}{CH}\right] \end{cases}$$

Электрофильное присоединение к замещенным ацетиленам протекает в соответствии с правилом В. Марковникова. Поэтому гидратация таких ацетиленов приводит к получению кетонов, а не альдегидов. Реакция ацетиленов с водой носит имя русского химика М. Кучерова.

Полимеризация алкинов осуществляется в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. При этом в зависимости от подбора металла удается регулировать степень полимеризации и получать: димер – винилацетилен, тример – бензол, циклический тетрамер и линейные полимеры:

$$n\,HC{\equiv}CH \xrightarrow{\text{катализатор}} \begin{cases} \xrightarrow{n=2} HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 & \text{бутен-1-ин-3 (винилацетилен)} \\ \xrightarrow{n=3} C_6H_6 & \text{бензол} \\ \xrightarrow{n=4} C_8H_8 & \text{циклооктатетраен-1,3,5,7} \\ \rightarrow ({-}CH{=}CH{-})_n & \text{полиацетилен} \end{cases}$$

Кислотные свойства алкинов. Алкины с концевой тройной связью проявляют очень слабые кислотные свойства. Под действием оснований, гораздо более сильных, чем щелочи, например металлического натрия, амида или гидрида натрия, образуются соответствующие ацетилениды:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[-1/2H_2]{Na} HC{\equiv}CNa \xrightarrow[-1/2H_2]{Na} NaC{\equiv}CNa$$



В присутствии более сильных кислот, таких, как вода и спирты, ацетилениды гидролизуются:

$$CH_3—C{\equiv}CNa \xrightarrow{H^+} CH_3—C{\equiv}CH + Na^+$$

ВАЖНЕЙШИЕ АЦЕТИЛЕНЫ

Ацетилен C_2H_2 получают пиролизом метана (с. 173) или гидролизом карбида кальция: $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$. На основе ацетилена разработаны синтезы важнейших органических соединений: винилхлорида, ацетальдегида, винилацетата. Однако в настоящее время разработаны технологии получения этих соединений из более дешевого сырья. Ацетилен используется для сварки и резки металлов.

§ 85. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Диеновыми называют углеводороды, содержащие две двойные углерод–углеродные связи:

$$CH_2{=}CH—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2 \qquad CH_2{=}CH—CH{=}CH_2 \qquad CH_2{=}C{=}CH_2$$

гексадиен-1,5
изолированные
двойные связи

бутадиен-1,3
сопряженные
двойные связи

пропадиен-1,2 (аллен)
кумулированные
двойные связи

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

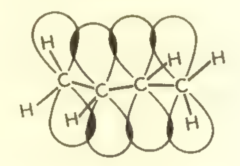
Особенности строения и реакционной способности диеновых углеводородов зависят от взаимного расположения двойных связей. Если двойные связи удалены друг от друга (изолированы), то свойства таких соединений не отличаются от свойств алкенов. Соединения, в которых двойные связи располагаются рядом кумулированы, называют кумуленами или алленами. Центральный атом углерода в алленах участвует в образовании сразу двух двойных связей и находится в *sp*-гибридном состоянии. Двойные связи лежат в перпендикулярных плоскостях и не взаимодействуют друг с другом. Аллены являются высокореакционноспособными соединениями, однако их химические свойства не рассматриваются в курсе средней школы.

$$H_2C \overset{\pi_1}{=} C \overset{\pi_2}{=} CH_2$$

sp-гибридный атом углерода



Важнейшее значение имеют диены, в которых двойные связи разделены одной σ-связью,– *сопряженные диены*. Особенность строения этих соединений заключается в возможности перекрывания орбиталей двух двойных связей с образованием общего электронного облака. Это явление получило название *сопряжения*:



образование общего электронного облака в бутадиене-1,3

Сопряженные диены вступают в реакции, характерные для алкенов: электрофильное присоединение, полимеризация, окисление. Однако их особенностью является возможность образования продуктов как в результате *1,2*-, так и *1,4*-присоединения. Рассмотрим эти процессы на примере реакции присоединения брома к бутадиену-1,3.

На первой стадии происходит электрофильное присоединение брома с образованием карбокатиона и бромиданиона. Атака брома направляется исключительно на первый атом углерода, так как в этом случае образуется наиболее стабильный карбокатион. Стабилизация карбокатиона достигается за счет положительного мезомерного эффекта винильной группы (с. 176). Рассмотрение соответствующих мезомерных форм (с. 166) показывает, что делокализация положительного заряда происходит между вторым и четвертым атомами углерода. Катионы такого типа получили название аллильных. Поэтому присоединение бромиданиона может происходить как ко второму, так и к четвертому атому углерода (продукты 1,2- и 1,4-присоединения соответственно). Изучение реакции брома с бутадиеном-1,3 показало, что ее вторая стадия обратима, т.е. 1,2-дибромид может в условиях реакции изомеризоваться в 1,4- и наоборот. При повышенных температурах или при длительном проведении реакции устанавливается равновесие и основным продуктом является более стабильный 1,4-изомер.

$+ Br_2 \longrightarrow$ [Br, + $\longleftrightarrow$ Br, +] $+ Br^-$

аллильный катион "A"

"A" $\xrightarrow{Br^-}$ Br—…—Br + Br, Br

1,4 - присоединение   1,2 - присоединение



Другой важнейшей реакцией сопряженных диенов является их полимеризация. Эта реакция позволяет получать полимеры, обладающие эластичными свойствами,– каучуки.

КАУЧУК И РЕЗИНА

Природный каучук представляет собой сок, выделяемый некоторыми растениями – каучуконосами. По химическому строению каучук является полиизопреном:

$$H_2C{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$$

2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)

При полимеризации изопрена возможно присоединение растущей полимерной цепи к молекуле изопрена, как по механизму 1,2-, так и по механизму 1,4-присоединения. Кроме того, двойные связи в полимере могут иметь различную конфигурацию – *цис-* или *транс-* (с. 163). В природе встречаются два типа полиизопрена – оба образуются по механизму *1,4*-присоединения:

$$\left(-CH_2{-}C(H){=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}C(H){=}C(CH_3){-}CH_2- \right)$$

каучук –
цис-полиизопрен

$$\left(-CH_2{-}C(H){=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}C(H){=}C(CH_3){-}CH_2- \right)$$

гуттаперча –
транс-полиизопрен

Однако в первом двойные связи имеют *цис*-конфигурацию, а во втором – *транс-*. Полимеры, в которых заместители в каждом мономерном звене имеют одинаковую конфигурацию, называют *стереорегулярными*. Каучук представляет собой *цис*-полиизопрен. Важнейшим физическим свойством каучука является эластичность – способность к восстановлению формы после снятия нагрузки. Природный *транс*-полиизопрен – гуттаперча – эластичными свойствами не обладает. Природные источники каучука не могли удовлетворить потребности научно-технического прогресса. Поэтому встала задача получения его синтетических заменителей. Способ получения первого синтетического аналога каучука – полибутадиена-1,3 был разработан русским химиком С. В. Лебедевым. Однако такой полимер по своим свойствам значительно уступал природному. В последующие годы были разработаны способы получения синтетического полиизопрена, а применение катализаторов

на основе соединений титана и алюминия позволило К. Циглеру (ФРГ) и Д. Натта (Италия) добиться его стереорегулярности. Работа этих ученых была отмечена Нобелевской премией по химии. Природный каучук обладает рядом недостатков – его эластичные свойства утрачиваются со временем и зависят от температуры. Этих недостатков лишена резина – пространственный полимер, образующийся при сшивании линейных молекул каучука дисульфидными мостиками (—S —S—). Процесс превращения каучука в резину под действием серы в присутствии наполнителя (сажа, мел) получил название *вулканизации*.

§ 86. АРЕНЫ (АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Аренами называют углеводороды, содержащие шестичленный цикл с тремя сопряженными двойными связями.

Условно можно выделить два типа аренов: производные бензола, например:

C_6H_5—CH_3

метилбензол (толуол)

бифенил

и конденсированные арены, например

нафталин

Физические свойства (табл. 35).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Общий обзор. Особенности строения и реакционной способности аренов можно рассмотреть на примере их важнейшего представителя – бензола. В молекуле бензола система из трех двойных связей образует замкнутую цепь сопряжения. Рассмотрение мезомерных форм для бензола показывает, что электронная плотность равномерно распределена по кольцу, следствием чего является возможность существования кольцевого тока электронов. Поэтому двойные связи в бензоле обычно изображают кружком в центре шестичленного цикла:

Замкнутая цепь сопряжения, образуемая шестью π-электронами бензола, обладает особой устойчивостью, поэтому для соединений, содержащих такие системы электронов, реакции присоединения не характерны. Это свойство, отличающее арены от алкенов, первоначально было обнаружено на примере ряда производных бензола, обладающих приятным запахом. Поэтому арены получили название ароматических соединений. Название «ароматические» и поныне употребляется в органической химии. Однако следует помнить, что в современной трактовке понятие ароматичности характеризует устойчивые системы электронов с замкнутой цепью сопряжения и не имеет связи с их запахами.

Устойчивость системы двойных связей в бензоле приводит к тому, что присоединение электрофилов к этой богатой электронной плотностью молекуле протекает с трудом. Из возможных путей стабилизации полученного при присоединении электрофила карбокатиона реализуется лишь один – отщепление протона от того атома углерода, к которому присоединился электрофил, поскольку только в этом случае происходит восстановление ароматической системы. Механизм электрофильного замещения в аренах можно изобразить следующей схемой:

E^+ – электрофил; промежуточный карбокатион (ароматическая система нарушена); $-H^+$; продукт замещения (ароматическая система восстановлена)

Таким образом, результатом реакции является замещение атома водорода в бензоле на электрофил (реакция электрофильного замещения). Реакции присоединения к аренам протекают в жестких условиях и имеют меньшее значение.

Электрофильное замещение в аренах: бромирование и нитрование – важнейшие реакции электрофильного замещения в аренах.

Бромирование осуществляется под действием комплекса брома с кислотой Льюиса (обычно хлорида железа (III)) (с. 74). Под действием смеси азотной и серной кислот протекает нитрование аренов:

$$C_6H_6 \xrightarrow{Br_2 \cdot FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Если в молекуле бензола имеется заместитель, как, например, в метилбензоле (толуоле), то реакция нитрования или любая другая реакция



электрофильного замещения в принципе может привести к образованию трех изомерных продуктов, в которых заместители располагаются в *1,2-*, *1,3-* и *1,4-* положениях. Такие соединения соответственно получили названия *орто-*, *мета-* и *пара*-изомеров:

орто-нитротолуол   мета-нитротолуол   пара-нитротолуол

Оказывается, что соотношение изомеров сильно зависит от характера заместителя в бензольном кольце и по его направляющему действию при атаке электрофильной частицы можно получить два ряда ориентантов – первого и второго рода.

Заместители, обладающие положительным индуктивным эффектом (с. 165) или положительным мезомерным эффектом (с. 166), но отрицательным индуктивным эффектом, способствуют электрофильному замещению в *орто-* и *пара*-положениях бензольного кольца и носят название ориентантов первого рода:

CH_3—	^-O—	HO—	—NH_2	Cl—(F—, Br—, I—)
$+I$	$+I, +M$	$-I, +M$	$-I, +M$	$-I, +M$

Заместители, обладающие отрицательным индуктивным эффектом или отрицательным как индуктивным, так и мезомерным эффектами, направляют электрофильное замещение в *мета*-положение бензольного кольца и носят название ориентантов второго рода:

—CF_3	—NO_2	—$C(=O)CH_3$
$-I$	$-I, -M$	$-I, -M$

Например, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромируется в *пара-* и *орто*-положения:

$$o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 + p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 \xleftarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5CH_3 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} p\text{-}CH_3C_6H_4Br + o\text{-}CH_3C_6H_4Br$$

Бромбензол, содержащий ориентант первого рода, также нитруется и бромируется в *пара*-положение. Доля *орто*-изомера в этом случае снижается за счет большого пространственного объема атома брома и заметного экранирования им соседнего *орто*-положения.



$$p\text{-}BrC_6H_4Br \xleftarrow[FeBr_3]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}BrC_6H_4NO_2 + o\text{-}BrC_6H_4NO_2$$

Нитробензол, содержащий ориентант второго рода, бромируется и нитруется в *мета*-положение.

$$m\text{-}BrC_6H_4NO_2 \xleftarrow[FeBr_3]{Br_2} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$$

Причина различного ориентирующего действия заместителей заключается в их способности участвовать в стабилизации (для ориентантов первого рода) или приводить к дестабилизации (ориентанты второго рода) образующегося карбокатионного интермедиата:

– при *орто*- или *пара*- замещении заместитель первого рода участвует в стабилизации карбокатиона;

– при *мета*-замещении заместитель первого рода не участвует в стабилизации карбокатиона;

– при *мета*-замещении заместитель второго рода не дестабилизирует карбокатион за счет –*М*-эффекта;

– при *орто*- или *пара*- замещении заместитель второго рода дестабилизирует карбокатион.

Реакции присоединения к аренам приводят к разрушению ароматической системы, поэтому они протекают лишь в жестких условиях. Например, каталитическое гидрирование бензола и его производных:

$$C_6H_6 \xrightarrow[Pt\ (p,\ t)]{H_2} C_6H_{12}$$

циклогексан

радикальное хлорирование:

$$C_6H_6 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} C_6H_6Cl_6$$

и окисление бензола:

$$C_6H_6 \xrightarrow[V_2O_5]{O_2} C_4H_2O_3$$

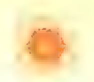
ангидрид малеиновой кислоты

Особой устойчивостью ароматической системы объясняется тот факт, что в алкилбензолах действию окислителей или радикальных реагентов подвергается прежде всего заместитель:

$$C_6H_5COOH \xleftarrow{KMnO_4} C_6H_5CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} C_6H_5CCl_3$$

ВАЖНЕЙШИЕ АРЕНЫ

Бензол образуется при коксовании каменного угля. Его используют в качестве растворителя в органическом синтезе и как исходное соединение для синтеза многих практически ценных веществ — лекарств, средств защиты растений, красителей и т. д. Бензол — сильный яд. При коксовании каменного угля образуются и другие важные ароматические углеводороды — толуол (метилбензол), ксилол (диметилбензол), нафталин и т. д.



ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводными углеводородов называют углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены на галоген (фтор, хлор, бром, иод):

CH_3Cl	$CHCl_3$	$BrCH_2—CH_2Br$
хлорметан (метилхлорид)	трихлорметан (хлороформ)	1,2-дибромэтан

Получение галогенопроизводных углеводородов:

– присоединение галогенов или галогеноводородов к олефинам:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \qquad \text{(с. 175)}$$

– хлорирование или бромирование спиртов:

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{HCl} (CH_3)_3CCl + H_2O \qquad \text{(с. 197)}$$

Важным промышленным способом получения алкилхлоридов является радикальное хлорирование насыщенных углеводородов (с. 172). Хлор- и бромпроизводные аренов получают по реакции электрофильного замещения (с. 185).

Приведенные выше способы обычно не удается применить для получения фтор- и иодпроизводных углеводородов. Их синтезируют специальными методами, рассмотрение которых выходит за рамки школьной программы.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Общий обзор. Различие в электроотрицательности углерода и галогенов приводит к поляризации связи углерод галоген, при этом частичный положительный заряд локализован на атоме углерода, а частичный отрицательный заряд на атоме галогена. Уменьшение частичного положительного заряда на атоме углерода может быть достигнуто двумя путями: замещением галогена на менее электроотрицательную группу либо отщеплением молекулы галогеноводорода под действием основания с образованием двойной связи углерод углерод:

$$R—CH_2—\overset{\delta+}{CH_2}—\overset{\delta-}{X} \begin{cases} \xrightarrow{Y} R—CH_2—CH_2—Y & \text{замещение} \\ \xrightarrow{\text{основание}} R—CH{=}CH_2 & \text{отщепление} \end{cases}$$

$X = Cl, Br, I$

Еще одним важным типом реакций, приводящих к разрыву связи углерод – галоген, является восстановление галогенопроизводных углеводородов металлами.



Таблица 35. **Физические свойства галогенопроизводных углеводородов**

Название	Структурная формула	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C (760 мм рт. ст.)	Плотность, г/см³
Хлорметан (хлористый метил)	CH_3Cl	– 98	– 24	-
Дихлорметан (хлористый метилен)	CH_2Cl_2	– 97	40	1,325
Трихлорметан (хлороформ)	$CHCl_3$	– 63	61	1,492
Тетрахлорметан	CCl_4	– 23	84	1,594
Тетрафторметан (фреон-14)	CF_4	– 184	– 130	-
Тетрабромметан	CBr_4	89	190	-
Хлорэтан	CH_3CH_2Cl	– 139	12	-
Хлорбензол	C_6H_5—Cl	– 45	132	1,524

Алкилгалогениды в реакциях нуклеофильного замещения и отщепления. При замещении галогена нуклеофильная частица представляет два электрона на образование новой связи углерод–нуклеофил, а атом галогена уходит с парой электронов (в виде соответствующего аниона). Такой механизм *замещения* называют *нуклеофильным*. Легкость нуклеофильного замещения возрастает в ряду I > Br > Cl ≫ F по мере уменьшения прочности связи углерод–галоген. При этом заместить атом фтора обычно не удается.

$$\underset{\text{нуклеофил}}{Nu} + RCH_2\text{—}Cl \rightarrow RCH_2Nu + Cl^-$$

Поскольку нуклеофилы часто проявляют свойства оснований и наоборот (например, гидроксид-анион одновременно является и сильным нуклеофилом, и сильным основанием), то параллельно с реакциями нуклеофильного замещения может протекать отщепление. При отщеплении (элиминировании) основание отрывает протон от β-углеродного атома. Легкость реакции элиминирования также увеличивается по мере уменьшения прочности связи углерод–галоген. Отщепление фтороводорода возможно лишь в жестких условиях под действием сильных оснований.

$$CH_3\text{—}\underset{\text{(H)}}{CH}\text{—}CH_2\text{—}Br \xrightarrow{\text{основание}} CH_3\text{—}CH\text{=}CH_2$$

β-атом углерода

Типичным примером конкуренции реакций замещения и отщепления является взаимодействие алкилгалогенидов со щелочью. Причем в зависимости от условий проведения реакции удается обеспечить преобладание одного из этих процессов:



$$CH_2—CH_2—Br + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH + NaBr$$

$$CH_2—CH_2—Br + NaOH \xrightarrow[CH_3OH]{t} CH_2{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

Так, при взаимодействии этилбромида с водным раствором щелочи при температурах, близких к комнатной, основным является продукт реакции замещения – этанол. Напротив, при повышении температуры и использовании менее полярного растворителя, например спирта, преобладает отщепление и преимущественно образуется этилен. Реакция алкилгалогенидов с водной щелочью с образованием спиртов представляет собой типичный пример гидролиза.

Способность алкилгалогенидов к гидролизу сильно зависит от строения молекулы алкилгалогенида. Так, связь между галогеном и sp^2-гибридным атомом углерода прочнее, чем между галогеном и sp^3-гибридным атомом углерода. Поэтому нуклеофильное замещение в винил- и арилгалогенидах происходит с большим трудом. При действии сильных оснований наблюдается отщепление:

$$CH_3{=}CHCl \xrightarrow[t,\ p]{NaOH\ CH_3OH} CH{\equiv}CH$$

Гидролиз геминальных дигалогенидов и тригалогенидов также протекает с большим трудом и приводит соответственно к получению карбонильных соединений и карбоновых кислот:

$$R—CHCl_2 \xrightarrow[t]{NaOH} R—CHO$$

$$R—CCl_3 \xrightarrow[t]{NaOH} R—COOH$$

Взаимодействие алкилгалогенидов с металлами. Металлы с высоким восстановительным потенциалом (Li, Na, Mg) способны восстанавливать алкилгалогениды. При этом происходит образование *металлоорганических соединений.* Важным примером таких реакций является образование литий- и магнийорганических соединений (реактив Гриньяра):

$$CH_3(CH_2)_2CH_2Cl + 2Li \rightarrow CH_3(CH_2)_2\overset{\delta^-}{C}H_2\overset{\delta^+}{Li} + LiCl$$

бутиллитий

$$CH_3CH_2Br + Mg \rightarrow CH_3\overset{\delta^-}{C}H_2\overset{\delta^+}{Mg}Br$$ этилмагнийбромид

В металлоорганических соединениях связь углерод – металл полярна, а частичный отрицательный заряд локализован на атоме углерода. Поэтому такие соединения являются сильными основаниями и нуклеофилами. Литий- и магнийорганические соединения мгновенно гидролизуются водой:

$$CH_3CH_2MgBr + H_2O \rightarrow CH_3CH_3\uparrow + Mg(OH)Br$$

и окисляются на воздухе (иногда с самовозгоранием). Однако в от-



сутствие влаги и кислорода они достаточно устойчивы в среде органического растворителя. Напротив, натрийорганические соединения гораздо более реакционноспособны. Уже при попытке к получению из алкилгалогенидов они реагируют со следующей молекулой алкилгалогенида с образованием алкана. Поэтому реакция алкилгалогенидов с натрием приводит к сдваиванию алкильных радикалов (синтез Вюрца):

$$2CH_3CH_2Br + 2Na \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaBr$$

ВАЖНЕЙШИЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

Хлористый метилен (дихлорметан), *хлороформ* (трихлорметан), *четыреххлористый углерод* и *трихлорэтилен* используют в качестве растворителей в органическом синтезе. Способность трихлорэтилена растворять различные типы органических соединений находит применение в химической чистке одежды. Многие галогенопроизводные углеводородов являются клеточными ядами и применяются для защиты растений от вредителей.

Полифторированные углеводороды, благодаря своей химической инертности и термостойкости, используются для создания прочных покрытий (например, полимер тефлон или полиперфторпропилен). Газообразные фторированные углеводороды (фреоны) широко применяются в качестве хладоагентов в компрессорных установках и как наполнители аэрозольных упаковок. Однако в последнее время все более актуальной становится проблема пагубного влияния галогенопроизводных углеводородов на природу. Причина этого заключается в медленном химическом разложении этих соединений в природных условиях и их накоплении в окружающей среде. Так, с накоплением в верхних слоях атмосферы фреонов ученые связывают разрушение озонового слоя, защищающего Землю от ультрафиолетового космического излучения. Печальным примером использования хлорорганических соединений в агрохимии стало применение ДДТ – $Cl-C_6H_4-CH(CCl_3)-C_6H_4-Cl$. Оказалось, что этот яд со временем накапливается в почве, растениях, организмах животных и человека и может вызвать тяжелые заболевания. При разработке биологически активных соединений необходимо также выделение и изучение всех примесей, содержащихся в этих препаратах. Так, оказалось, что в процессе получения одного из дефолиантов (препаратов, вызывающих опадание листьев) побочно образуется сильнейший яд – диоксин. Поэтому применение этого дефолианта в неочищенном виде американцами во время войны во Вьетнаме



привело к массовым заболеваниям среди населения и полному уничтожению животного и растительного мира на больших территориях.

Таким образом, использование синтетических биологически активных соединений недопустимо без полного изучения путей их распада в природных условиях и всех побочных процессов, связанных как с их производством, так и с применением.

В настоящее время разработаны средства защиты растений третьего поколения, которые применяются в количестве примерно 5 г на гектар и быстро и бесследно разлагаются в природных условиях.

§ 87. АМИНЫ

Аминами называют производные аммиака, в которых атомы водорода (один, два или все три) замещены на углеводородный радикал:

CH_3NH_2	$(CH_3CH_2)NH$	$(C_4H_9)_3N$
метиламин	диэтиламин	трибутиламин

Получение аминов. Основные методы:

– аммонолиз спиртов:

$$ROH \xrightarrow[t,\ \text{катализатор}]{NH_3} RNH_2 + H_2O$$

– взаимодействие алкилгалогенидов с аммиаком или первичными и вторичными аминами с последующим дегидрогалогенированием при действии оснований:

$$CH_3CH_2Br + NH_3 \rightarrow [CH_3CH_2NH_3]^+ Br^- \xrightarrow[t]{NaOH} CH_3CH_2NH_2 + NaBr + H_2O$$

Ароматические амины получают восстановлением нитросоединений:

$$C_6H_5{-}NO_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2} C_6H_5{-}NH_2$$

анилин

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ

При сравнении температур кипения аминов и спиртов (с. 195) обращают на себя внимание пониженные температуры кипения аминов, что объясняется меньшей устойчивостью водородных связей, образуемых между молекулами амина в жидком состоянии. Этим же объясняется пониженная растворимость аминов в воде.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ

Общий обзор. Важнейшие химические свойства аминов определяются наличием у атома азота неподеленной пары электронов, поэтому амины проявляют свойства оснований и нуклеофилов.

7 Зак. 4085 Ю. Д. Третьяков



С другой стороны, можно ожидать проявления кислотных свойств первичными и вторичными аминами, имеющими связь водород–азот. Однако низкая электроотрицательность азота, по сравнению с кислородом или галогенами, обусловливает низкую полярность связи азот–водород и ее несклонность к гетеролитическому разрыву. Сам аммиак является очень слабой кислотой, а введение в молекулу аммиака алкильных заместителей лишь дестабилизирует отрицательный заряд на атоме азота амид-аниона за счет $+I$-эффекта. Поэтому отрыв протона от первичных или вторичных аминов возможен лишь под действием сильнейших оснований, таких, например, как бутиллитий (с. 168). Таким образом, важнейшими свойствами аминов являются способность выступать в качестве основания и способность проявлять свойства нуклеофила.

Основность аминов. Амины представляют собой основания средней силы (сильнее аммиака и слабее гидроксидов щелочных металлов), поэтому с кислотами как неорганическими, так и органическими они реагируют с образованием аммониевых солей:

$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow [CH_3NH_3]^+Cl^-$$

Амины вытесняются из солей при нагревании со щелочами. Поэтому газообразные амины удобно хранить в виде их солей.

$$[CH_3NH_3]^+Cl^- + NaOH \xrightarrow{t} CH_3NH_2\uparrow + NaCl + H_2O$$

Аммониевые соли органических кислот используются в синтезе амидов (с. 212).

Амины как нуклеофилы. Нуклеофильные свойства аминов рассмотрим на примере их взаимодействия с алкилгалогенидами:

$$CH_3NH_2 + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]^+I^-$$
$$CH_3NH_2 + [(CH_3)_2NH_2]^+I^- \rightleftarrows [CH_3NH_3]^+I^- + (CH_3)_2NH$$
$$(CH_3)_2NH + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_3NH]^+I^- \ldots.$$
$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_4N]^+I^-$$

При реакции метиламина с метилиодидом первоначально образуется продукт нуклеофильного замещения иода – иодид диметиламмония. Однако взаимодействие этой соли с избытком метиламина в условиях реакции приводит к образованию свободного диметиламина, который способен далее реагировать с новой молекулой метилиодида с образованием иодида триметиламмония, по аналогичной схеме возможно дальнейшее образование иодида тетраметиламмония. Поэтому при взаимодействии аминов с алкилгалогенидами трудно подобрать условия, приводящие лишь к одному из возможных продуктов. Реакция взаимодействия аминов с алкилгалогенидами имеет практическое значение лишь в том случае, если образующиеся алкиламины удается разделить (например, перегонкой), или для случая третичных аминов, когда возможно образование лишь одного продукта реакции четвертичной аммониевой соли.



ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОВ

Азот – наряду с углеродом, водородом и кислородом – важнейшее составляющее природных соединений. Поэтому амины широко используются в синтезе таких соединений, а также их искусственных аналогов. Важнейшим типом природных азотсодержащих соединений являются белки (протеины), строение и свойства которых рассмотрены на с. 217.

§ 88. СПИРТЫ

Спиртами называют соединения, содержащие гидроксильную группу, связанную с углеводородным радикалом:

$$\underset{\displaystyle OH}{CH_3CH_2\overset{|}{C}HCH_3}$$

бутанол-2
втор-бутиловый спирт

Получение спиртов. Важнейшие способы –
– гидратация алкенов (с. 176):

$$CH_3—CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}—CH_3$$

– восстановление карбонильных соединений (с. 207):

$$CH_3—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4} CH_3—CH_2—OH$$

– восстановление карбоновых кислот и их производных:

$$CH_3—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OCH_2CH_3} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4} 2CH_3—CH_2—OH$$

а также гидролиз алкилгалогенидов (с. 191):

$$CH_3—CH_2—CH_2Br \xrightarrow{NaOH—H_2O} CH_3—CH_2—CH_2—OH$$

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

По сравнению с аминами спирты имеют существенно более высокие температуры кипения (табл. 36) и лучше растворимы в воде. Это объясняется сильной ассоциацией молекул спирта в жидком состоянии за счет образования достаточно прочных водородных связей.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Общий обзор. Гидроксильная группа спиртов характеризуется, с одной стороны, полярностью связи кислород – водород, что обусловливает проявление спиртами слабых кислых свойств:



$$\overset{\delta^-}{} \quad \overset{\delta^+}{} \quad CH_3-CH_2-O-H \xrightarrow{\text{основание}} \underset{\text{алкоголят}}{CH_3-CH_2O^-} + H^+ \quad \text{основание}$$

и с другой стороны – наличием на атоме кислорода неподеленной пары электронов, что объясняет возможность протонирования гидроксильной группы под действием сильных кислот с образованием алкоксоний-катиона. При этом гидроксильная группа проявляет свойства слабого основания:

$$CH_3-CH_2\ddot{O}H \xrightarrow{H^+} CH_3-CH_2\overset{+}{O}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \quad \text{алкоксоний-катион}$$

Nu^- (нуклеофил) — основание

$$CH_3-CH_2-Nu + H_2O \qquad CH_2{=}CH_2$$

продукт замещения — продукт отщепления (дегидратация)

Аналогично протону протекает присоединение других сильных электрофилов к гидроксильной группе. Образующийся при этом положительный заряд на атоме кислорода способствует гетеролитическому разрыву связи углерод – кислород и, следовательно, активирует спирты в реакциях нуклеофильного замещения и отщепления.

Таблица 36. **Физические свойства спиртов**

Название	Структурная формула	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C (760 мм рт. ст.)	Растворимость в воде (20 °C)
Метанол (метиловый спирт)	CH_3OH	– 98	65	∞
Этанол (этиловый спирт)	CH_3-CH_2OH	– 117	78	∞
Пропанол-1	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	– 127	97	∞
Пропанол-2 (изопропиловый спирт)	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	– 89	82	∞
Бутанол-1	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	– 80	118	10 г/100 мл
Этандиол-1,2 (этиленгликоль)	$CH_2(OH)-CH_2(OH)$	– 11	198	∞
Пропантриол-1,2,3 (глицерин)	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	20	290 (разл.)	∞
Фенол	C_6H_5-OH	41	182	10 г/100 мл

Таким образом, можно выделить следующие важнейшие типы химических реакций спиртов:



образование алкоголятов под действием сильных оснований;

реакции дегидратации и замещения гидроксильной группы, протекающие в присутствии кислот и других электрофилов;

реакции окисления.

Кислотные свойства спиртов. Сильные основания, такие, как щелочные металлы, их амиды или гидриды, способны отрывать протон от гидроксильной группы спиртов с образованием алкоголятов:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Na} CH_3CH_2O^-Na^+ + {}^1/_2H_2\uparrow$$

Кислотность спиртов падает в ряду:

метанол > первичный > вторичный > третичный, что объясняется дестабилизацией аниона алкоголята за счет $+I$-эффекта алкильной группы (с. 167).

Например, кислотность метанола соизмерима с кислотностью воды, поэтому при взаимодействии метанола с гидроксидом натрия устанавливается равновесие между спиртом и алкоголятом:

$$CH_3OH + NaOH \rightleftarrows CH_3ONa + H_2O$$

Однако в случае *трет*-бутилового спирта равновесие полностью сдвинуто влево.

Реакции, приводящие к замещению гидроксильной группы или дегидратации. Протонирование гидроксильной группы сильными кислотами облегчает как ее нуклеофильное замещение, так и реакцию отщепления воды – дегидратацию. Поскольку реакции нуклеофильного замещения и отщепления обычно протекают конкурентно (с. 168), преобладающее направление процесса определяется условиями его проведения.

Например, в избытке минеральной кислоты в качестве нуклеофила выступает сопряженное основание соответствующей кислоты, и образуется продукт замещения – эфир кислоты:

$$CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}OH + H_2O$$

К этому же типу реакций относится взаимодействие спиртов с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов:

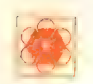
$$CH_3CH_2OH + HBr \rightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

Реакция спиртов с органическими кислотами, приводящая к сложным эфирам, рассмотрена на с. 210.

Если для протонирования гидроксильной группы используется небольшое (каталитическое) количество кислоты, то в качестве нуклеофила может выступать непротонированная молекула спирта, и образуется простой эфир:

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{O}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \xrightarrow{CH_3-CH_2-OH}$$

$$\rightarrow \underset{\text{диэтиловый эфир}}{CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O$$



При высоких температурах реакция отщепления начинает преобладать над реакцией замещения и основными продуктами становятся алкены:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[t]{H^+} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Для получения алкенов обычно используют каталитические количества концентрированной серной или фосфорной кислот. Легкость дегидратации возрастает при переходе от первичных спиртов ко вторичным и третичным. Если при дегидратации спирта возможно образование изомерных алкенов, то преобладает обычно термодинамически более устойчивый алкен с бо́льшим числом заместителей при двойной связи:

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{|}{\overset{OH}{CH}}{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{бутен-2 (основной продукт)}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} + \underset{\text{бутен-1 (побочный продукт)}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2}$$

Первичные и вторичные спирты могут быть окислены (дегидрированы) до карбонильных соединений. Окисление первичных спиртов приводит к альдегидам, а вторичных спиртов – к кетонам. Поскольку альдегиды сами очень легко окисляются до кислот (с. 207), то удается подобрать условия для окисления первичных спиртов прямо в кислоты, минуя стадию выделения альдегида. В лабораторной практике для окисления часто используют соединения хрома (VI). В промышленности реакцию проводят в газовой фазе, используя катализатор на основе меди:

$$CH_3{-}CH\langle^{\boxed{O}\boxed{H}}_{\boxed{H}} \xrightarrow{CrO_3} \underset{\text{ацетальдегид}}{CH_3{-}CHO}$$

$$CH_3{-}\underset{\boxed{OH}}{C\boxed{H}}{-}CH_3 \xrightarrow{CrO_3} \underset{\text{ацетон}}{CH_3{-}\underset{\|\atop O}{C}{-}CH_3}$$

В более жестких условиях окисление спиртов сопровождается деструкцией (разрывом) связей углерод – углерод и приводит к продуктам более глубокого окисления, вплоть до углекислого газа и воды.

МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Молекула спирта может содержать несколько гидроксильных групп. Спирты, содержащие две гидроксильные группы, часто называют гликолями, например:

$$\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

этандиол-1,2 (этиленгликоль, гликоль)

$$\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

бутандиол-1,4 (тетраметиленгликоль)



Соединения, содержащие две гидроксильные группы у одного атома углерода, обычно неустойчивы и превращаются в карбонильные соединения, отщепляя воду:

$$\left[CH_3{-}CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right] \rightarrow CH_3{-}CHO + H_2O$$

ацетальдегид

Особенностью гликолей является возможность осуществления как межмолекулярной, так и внутримолекулярной дегидратации с образованием циклических простых эфиров, содержащих атом кислорода в цикле. Такие соединения называют *гетероциклическими*.

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[t]{H_2SO_4} \text{цикл } (CH_2)_4O$$

тетрагидрофуран

$$2\ HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[t]{H_2SO_4} \text{цикл } O(CH_2CH_2)_2O$$

1,4-диоксан

§ 89. ФЕНОЛЫ

Особое место среди соединений с гидроксильной группой занимают фенолы: соединения, в которых гидроксильная группа связана с ароматическим кольцом, например:

$$C_6H_5{-}OH \qquad CH_3{-}C_6H_4{-}OH$$

фенол

4-метилфенол (*пара*-крезол)

Кислотные свойства фенолов выражены гораздо сильнее, чем у спиртов. Так, взаимодействие фенола с водным раствором гидроксида натрия приводит к образованию фенолят-аниона:

$$C_6H_5{-}OH \xrightarrow[H_2O]{NaOH} C_6H_5{-}O^-Na^+$$

фенолят натрия

Кислотные свойства фенола объясняются тем, что ароматическое кольцо способно стабилизировать фенолят-анион за счет —*M*-эффекта.



В результате кислотно-основное равновесие сдвигается в сторону образования фенолят-аниона:

С другой стороны, наличие гидроксильной группы способствует легкому электрофильному замещению в ароматическом кольце, поскольку гидроксильная группа стабилизирует промежуточно образующийся карбокатион за счет $+M$-эффекта:

Примером такой реакции является бромирование фенола, приводящее к замещению на бром сразу трех атомов водорода.

$$C_6H_5OH \xrightarrow[-3HBr]{3Br_2} C_6H_2Br_3OH$$

ВАЖНЕЙШИЕ СПИРТЫ. ПРИМЕНЕНИЕ СПИРТОВ

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH. В промышленности получают гидрированием оксида углерода (II).

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{t} CH_3OH$$

Метанол используется как растворитель и как исходное вещество в органическом синтезе (например, для получения формальдегида и сложных эфиров).

Этанол (этиловый спирт) C_2H_5OH. В промышленности получают гидратацией этилена в присутствии кислотных катализаторов:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_3CH_2OH$$

Для нужд медицинской и пищевой промышленности этанол получают ферментативным окислением (сбраживанием) природного сырья, содержащего углеводы (целлюлоза, зерно и т. д.). Этанол используется в ка-



честве растворителя и как исходное соединение для органического синтеза (например, диэтилового эфира, ацетальдегида, этилового эфира уксусной кислоты и т. д.). Этанол является также важным компонентом биоэнергетического цикла (подробнее см. раздел «Углеводы»).

Этандиол-1,2 (этиленгликоль) $HOCH_2—CH_2OH$. Используется для производства полиэфирных смол. Водный раствор этиленгликоля не замерзает при достаточно низких температурах и используется в качестве антифриза в системах охлаждения двигателей.

Пропантриол-1,2,3 (глицерин) $HOCH_2—CHOH—CH_2OH$ используется в парфюмерной промышленности в качестве компонента кремов для смягчения кожи, как исходное вещество в органическом синтезе. Эфир глицерина и азотной кислоты – нитроглицерин используется для получения взрывчатых веществ и в качестве лекарственного препарата.

Гидроксибензол (фенол) C_6H_5OH. Получают в основном кислотным расщеплением гидроперекиси кумола:

O_2 ; H_2SO_4 ; —OH + CH_3CCH_3 (=O)

изопропилбензол (кумол)

(ацетон)

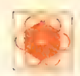
Фенол используется в качестве исходного соединения для синтеза лекарственных препаратов (например, аспирин), фотореактивов (гидрохинон), биологически активных соединений и т. д. Сополимер фенола и формальдегида – фенолформальдегидные смолы – служат для получения прочного, химически устойчивого материала, использующегося для изготовления изделий электротехнической промышленности: переключателей, розеток и т. д.

ацетилсалициловая кислота (аспирин)

гидрохинон

n фенол + $n\,CH_2O$ $\xrightarrow[t]{H^+}$ $(\ldots CH_2 \ldots CH_2)_n$ + $n\,H_2O$

фенолформальдегидная смола



Различные спирты более сложного строения распространены в природе и играют важную роль в биохимических процессах. Например, холестерол – биосинтетический предшественник стероидных гормонов – веществ, обеспечивающих важнейшие процессы жизнедеятельности, и витамин А.

холестерол

ретинол (витамин "А")

§ 90. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простыми эфирами называют соединения, в которых атом кислорода связан с двумя углеводородными радикалами:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$$

пропилэтиловый эфир

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ:

взаимодействие алкоголятов и алкилгалогенидов:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2ONa + CH_3CH_2I \rightarrow CH_3(CH_2)_2CH_2OCH_2CH_3 + NaI$$

бутилэтиловый эфир

дегидратация спиртов в присутствии кислот (с. 197):

$$2CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$$

диэтиловый эфир

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Простые эфиры представляют собой весьма инертные соединения и широко используются в органическом синтезе в качестве растворителей. Под действием сильных кислот, таких, как бромистоводородная или йодистоводородная, простые эфиры расщепляются с образованием спирта и алкилгалогенида:

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \xrightarrow[H_3PO_4/t]{KI} CH_3CH_2OH + CH_3CH_2I$$

Простые эфиры, особенно содержащие вторичный углеводородный ра-



дикал, медленно реагируют с кислородом воздуха с образованием гидроперекисей:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-O-CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\xrightarrow{O_2}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-O-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

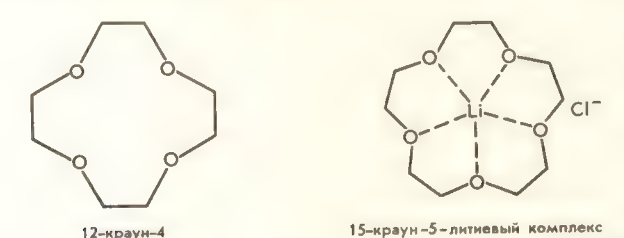
ВАЖНЕЙШИЕ ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Диэтиловый эфир ($CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$). В промышленности получают дегидратацией этилового спирта. Диэтиловый эфир используют в качестве растворителя в органическом синтезе, а также в медицине в качестве усыпляющего средства. Диэтиловый эфир представляет собой легколетучее ($t_{кип}$ 34 °C) и горючее вещество. Все работы с диэтиловым эфиром должны проводиться в отсутствие открытого пламени.

Диоксан и тетрагидрофуран используют в качестве растворителей.

Полиэфирные смолы состава $(-\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}H}-CH_2-O-CH_2-\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}H}-O-)$ широко используются для получения синтетических материалов, таких, как искусственная кожа и т. д.

Краун-эфиры представляют собой циклические олигомеры этиленгликоля. Названия краун-эфиров определяются числом атомов в цикле и числом атомов кислорода в цикле:



12-краун-4 15-краун-5-литиевый комплекс

Краун-эфиры способны комплексовать ионы металлов, причем в зависимости от размеров кольца удается селективно связывать различные ионы металлов. Это свойство широко используется для повышения растворимости неорганических солей металлов в органических растворителях, а также для анализа и извлечения различных металлов из смесей солей.

§ 91. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

Карбонильными называют соединения, в которых углеводородный радикал связан с карбонильной группой ($>C{=}O$). Карбонильные соединения разделяют на два типа: кетоны, в которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами:

$$CH_3{-}\underset{\overset{\|}{O}}{C}{-}CH_3 \qquad CH_3CH_2{-}\underset{\overset{\|}{O}}{C}{-}CH_3$$

пропанон-2 (ацетон) — бутанон-2 (метилэтилкетон)

и альдегиды, в которых карбонильная группа связана с одним углеводородным радикалом и атомом водорода. (В простейшем альдегиде – формальдегиде карбонильная группа связана с двумя атомами водорода.)

$$H_2C{=}O \qquad CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$$

метаналь (формальдегид) — бутаналь (масляный альдегид)

Таблица 37. **Физические свойства альдегидов и кетонов**

Название	Структурная формула	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C (760 мм рт. ст.)	Раствори-мость в воде (20 °C)
Метаналь (формальдегид)	$H_2C{=}O$	– 92	– 21	большая
Этаналь (уксусный альдегид)	$CH_3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$	– 124	21	∞
Пропаналь (пропионовый альдегид)	$CH_3{-}CH_2{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$	– 89	49	20 г/100 мл
Пропанон-2 (ацетон)	$CH_3{-}\underset{\overset{\|}{O}}{C}{-}CH_3$	– 95	56	∞
Фенилкарбальдегид (бензальдегид)	$C_6H_5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$	– 76	179	малорастворим



ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ:

– дегидрирование спиртов

$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow[\text{катализатор}]{t} CH_3—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad \text{(с. 198)}$$

Раньше в промышленности для получения карбонильных соединений использовали гидратацию ацетиленов в присутствии ртутных катализаторов (реакцию Кучерова):

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} CH_3—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \qquad \text{(с. 180)}$$

Однако в последние годы все более широкое применение находят способы получения карбонильных соединений, основанные на окислении алкенов в присутствии катализаторов:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[Pd^{2+}]{O_2} CH_3—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Общий обзор. Химические свойства альдегидов и кетонов определяются карбонильной группой. В карбонильной группе атом углерода находится в sp^2-гибридном состоянии (с. 37), поэтому заместители при карбонильной группе лежат в ее плоскости и образуют между собой угол 120°. Важнейшие отличия карбонильной группы от двойной связи C=C состоят в полярности карбонильной группы (на атоме углерода локализован частичный положительный заряд) и в высокой прочности двойной связи C=O (двойная связь C=O прочнее, чем две одинарные связи C—O, а двойная связь C=C менее прочна, чем две одинарные связи C—C). Как и для всех молекул, содержащих кратные связи, для карбонильных соединений характерны реакции присоединения.

При этом перечисленные выше особенности двойной связи углерод–кислород проявляются в следующем:

– вследствие полярности карбонильной группы в реакциях гетеролитического присоединения нуклеофил всегда атакует атом углерода, а электрофил – атом кислорода;

– прочность двойной связи в карбонильной группе и как следствие – энергетическая выгодность ее образования являются причиной обратимости многих реакций присоединения.

Два типа карбонильных соединений – альдегиды и кетоны – отличаются по своей реакционной способности. С одной стороны, специфической особенностью альдегидов является их легкое окисление до карбоновых кислот, связанное с наличием и высокой реакционной способностью связи C—H альдегидной группы (особенно в гомолитических реакциях). С другой стороны, в реакциях, общих для обоих карбонильных соединений, альдегиды оказываются более реакционноспособными, поскольку в их молекулах частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы частично компенсируется за счет положительного индуктивного эффекта лишь одной алкильной группы.

Следует отметить, что в молекулах альдегидов и кетонов, помимо карбонильной группы, может существовать еще один реакционный центр – атом водорода, связанный с α-углеродным атомом по отношению к карбонильной группе. Повышенная кислотность этого атома водорода объясняется способностью карбонильной группы стабилизировать образующийся карбанион за счет отрицательного индуктивного и мезомерного эффектов.

$$R-\underset{\underset{\text{Ⓗ}}{|}}{CH}-C\overset{O}{\lessgtr}_{H} \qquad \left[R-\overset{\frown}{CH}-\overset{\ominus}{C}\overset{O}{\lessgtr}_{H} \leftrightarrow R-CH{=}C\overset{\overset{\ominus}{O}}{\lessgtr}_{H}\right]$$

атом водорода, обладающий кислыми свойствами

мезомерная стабилизация енолят-аниона

Генерируемый карбанион называется енолят-анионом и может вступать в многочисленные химические реакции, которые, однако, не рассматриваются в курсе средней школы.

Таким образом, в настоящем пособии будут рассмотрены два типа реакций карбонильных соединений:

– *присоединение по карбонильной группе альдегидов и кетонов;*
– *специфическое для альдегидов окисление до карбоновых кислот.*

Присоединение по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Общий механизм реакций присоединения по карбонильной группе рассмотрим на примере присоединения спиртов к карбонильным соединениям с образованием ацеталей:

$$CH_3C\overset{O}{\lessgtr}_{H} + 2CH_3OH \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}\lessgtr^{OCH_3}_{OCH_3} + H_2O$$

диметилацеталь ацетальдегида

$$CH_3C\overset{O}{\lessgtr}_{H} \overset{H^+}{\rightleftarrows} \left[CH_3C\overset{^+OH}{\lessgtr}_{H} \leftrightarrow CH_3\overset{+}{C}\overset{OH}{\lessgtr}_{H}\right] \overset{CH_3OH}{\rightleftarrows} CH_3-\underset{\underset{\overset{+}{O}(CH_3)(H)}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-H$$

активация карбонильной группы

$$\overset{-H^+}{\rightleftarrows} CH_3-C\lessgtr^{OH}_{H}{}_{OCH_3} \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C}(H)-\overset{+}{O}H_2 \overset{-H_2O}{\rightleftarrows} \left[CH_3-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{+}{C}}-H\right]$$

полуацеталь



$$\leftrightarrow CH_3-\underset{\underset{\overset{+}{O}CH_3}{\|}}{C}-H \Big] \overset{CH_3OH}{\rightleftarrows} CH_3-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{+}{O}CH_3}{C}}-H \overset{-H^+}{\rightleftarrows} CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$

ацеталь

Молекула спирта – слабый нуклеофил, поэтому карбонильную группу активируют добавлением кислоты. При этом протонирование карбонильной группы резко увеличивает частичный положительный заряд на атоме углерода и облегчает атаку нуклеофила.

Присоединение одной молекулы спирта с последующим депротонированием приводит к полуацеталю. Полуацетали нестабильны, и их обычно не удается выделить из реакционной смеси. Дальнейшее протонирование гидроксильной группы полуацеталя и отщепление молекулы воды приводят к карбокатиону, присоединение к которому второй молекулы спирта и депротонирование завершают образование полного ацеталя. Реакция обратима, и в избытке водного раствора кислоты ацетали гидролизуются до исходных карбонильных соединений. Ацетали устойчивы к действию оснований, поэтому превращение карбонильных соединений в ацетали часто используется в синтезе для защиты карбонильной группы в основных средах. Образование ацеталей играет также важную роль в природных процессах, например в химических превращениях сахаров (с. 214).

Другой важной реакцией присоединения по карбонильной группе является восстановление альдегидов и кетонов до соответствующих спиртов. В промышленности обычно предпочитают проводить каталитическое гидрирование:

$$CH_3-CH_2-C\begin{matrix} {}^{\nearrow O} \\ {}_{\searrow H} \end{matrix} \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3-CH_2-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OH$$

В лабораторной практике часто используют ионные гидриды, например литийалюминийгидрид:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-C_6H_5$$

Окисление альдегидов до карбоновых кислот. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот. Этот процесс протекает даже при хранении альдегидов при доступе кислорода воздуха. Для качественного определения альдегидов широко используется реакция серебряного зеркала – окисления альдегидов под действием аммиачного раствора гидроксида серебра. Образующееся при этом металлическое серебро выделяется на стенке сосуда в виде тонкой пленки – зеркала.

$$CH_3-C\begin{matrix} {}^{\nearrow O} \\ {}_{\searrow H} \end{matrix} + [Ag(NH_3)_2]^+OH^- \rightarrow CH_3-C\begin{matrix} {}^{\nearrow O} \\ {}_{\searrow \overset{-}{O}\overset{+}{N}H_4} \end{matrix} + Ag\downarrow$$

ВАЖНЕЙШИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Формальдегид (CH_2O). Используется в органическом синтезе. Водный раствор формальдегида – формалин – находит применение в качестве антисептирующего средства.

Ацетальдегид (CH_3CHO). Широко используется в органическом синтезе.

Пропанон-2 (ацетон). Широко используется как исходное соединение в органическом синтезе, а также в качестве растворителя.

§ 92. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называют соединения, в которых органический радикал связан с карбоксильной группой (—COOH). В простейшей муравьиной кислоте карбоксильная группа связана с атомом водорода:

$$H-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH}$$

метановая кислота (муравьиная кислота)

$$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$$

бутановая кислота (масляная кислота)

$$C_6H_5-COOH$$

фенилкарбоновая кислота (бензойная кислота)

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

– окисление спиртов или альдегидов:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH} \qquad \text{(с. 198)}$$

$$CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH} \qquad \text{(с. 208)}$$

В промышленности – окисление алканов, сопровождающееся расщеплением углеродного скелета:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} 2CH_3COOH$$

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Кислоты имеют гораздо более высокие температуры кипения, чем альдегиды. Это обусловлено образованием достаточно прочных водородных связей между молекулами кислоты:

$$R-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O\ldots HO\diagdown}{\diagdown OH\ldots O\diagup}C-R$$



Карбоновые кислоты состава C_1-C_4 – подвижные жидкости, легко растворимые в воде. Кислоты состава C_5-C_{10} – маслянистые жидкости с ограниченной растворимостью в воде. Высшие кислоты (от C_{10}) – твердые тела, практически нерастворимые в воде.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Общий обзор. Химические свойства карбоновых кислот определяются функциональной карбоксильной группой $\left(-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}\right)$, в которой имеются карбонил и гидроксил. Поэтому для карбоновых кислот характерны свойства как карбонильных соединений (например, присоединение по связи $C{=}O$) (с. 206), так и свойства спиртов (например, кислотные свойства, возможность замены гидроксила на другие группы RO—, галоген и т. д.) (с. 197). Однако взаимное влияние карбонильной и гид-

Таблица 38. **Физические свойства карбоновых кислот**

Название	Структурная формула	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C (760 мм рт. ст.)	Растворимость в воде (20 °C)
Метановая кислота (муравьиная кислота)	$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$	8	100	∞
Этановая кислота (уксусная кислота)	$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$	17	118	∞
Пропановая кислота (пропионовая кислота)	CH_3-CH_2-COOH	– 20	141	∞
Стеариновая кислота (октадекановая кислота)	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70	370 (разл.)	не растворима
Этандиовая кислота (щавелевая кислота)	$\begin{matrix}O & & O\\ \| & & \| \\ C & - & C \\ / & & \backslash \\ HO & & OH\end{matrix}$	101	157 (возгоняется)	большая

роксильной групп оказывает существенное воздействие на химические свойства карбоновых кислот. Так, с одной стороны, сопряжение между карбонилом и атомом кислорода гидроксила за счет положительного мезомерного эффекта последнего уменьшает частичный положительный заряд на атоме углерода и затрудняет нуклеофильное присоединение по карбонильной группе. С другой стороны, карбонильная группа за счет отрицательного мезомерного эффекта стабилизирует анион карбоновой кислоты, что резко увеличивает кислотность гидроксильной группы:



взаимное влияние карбонила и гидроксила в карбоксильной группе

анион карбоновой кислоты

Таким образом, можно выделить следующие важнейшие направления реакций карбоновых кислот:

– *проявление карбоновыми кислотами свойств слабой кислоты;*

– *замена гидроксильной группы в карбоновых кислотах на другие функциональные группы (например, галоген, алкоксигруппа).*

Кислые свойства карбоновых кислот. Карбоновые кислоты проявляют свойства, характерные для слабых кислот:

– взаимодействуют с щелочными металлами, щелочами и вытесняют углекислый газ из соды.

$$CH_3COOH + Na \rightarrow CH_3COO^-Na^+ + H_2\uparrow$$

$$CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COO^-K^+ + H_2O$$

$$CH_3COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3COO^-Na^+ + CO_2\uparrow + H_2O$$

Более сильные кислоты (серная, соляная) вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Рассматривая кислые свойства карбоновых кислот, следует учитывать, что углеродный скелет и заместители в нем оказывают большое влияние на их силу. Так, заместители, обладающие –M- и —I-эффектами, стабилизируют анион кислоты и, следовательно, увеличивают кислотность:

$(CH_3)_3C \xrightarrow{+I} C(=O)O^-$ $\quad CH_3{-}C(=O)O^-$ $\quad Cl_3C \xleftarrow{-I} C(=O)O^-$

дестабилизация аниона, снижение кислотности триметилуксусной кислоты

стабилизация аниона, повышение кислотности трихлоруксусной кислоты

Группы, дестабилизирующие анион кислоты, наоборот, снижают кислотность.

Замена гидроксила на алкоксигруппу, образование сложных эфиров:

$$CH_3{-}C(=O)OH + CH_3OH \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3C(=O)OCH_3 + H_2O$$

уксусная кислота

мстилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты)

Спирты взаимодействуют с карбоновыми кислотами в присутствии кислого катализатора с образованием сложных эфиров. Реакция получения сложных эфиров из кислот и спиртов (реакция этерификации) имеет важное значение в органической химии. На примере реакции этерификации мы рассмотрим общий механизм замещения гидроксила в карбоновых кислотах. Первоначально кислотный катализатор протонирует карбонильную группу и активирует ее по отношению к нуклеофильному присоединению спирта (слабого нуклеофила); после депротонирования образуется промежуточное соединение с sp^3-гибридным атомом углерода, называемое тетраэдрическим интермедиатом. Высокая термодинамическая устойчивость карбонильной группы обусловливает относительную нестабильность тетраэдрического интермедиата, который в результате повторного протонирования легко теряет молекулу воды. Депротонирование приводит к регенерации карбонильной группы и образованию сложного эфира. Реакция этерификации обратима. Смещение равновесия в сторону сложного эфира обычно достигается за счет связывания воды.

$$CH_3C(=O)OH \overset{H^+}{\rightleftarrows} \left[CH_3C(=\overset{+}{O}H)OH \leftrightarrow CH_3-\overset{+}{C}(OH)_2\right] \overset{CH_3CH_2OH}{\rightleftarrows} CH_3-C(OH)_2-\overset{+}{O}(H)CH_2CH_3$$

активированная карбонильная группа

нуклеофильное присоединение спирта

$$\overset{-H^+}{\rightleftarrows} CH_3-C(OH)(OCH_2CH_3)-OH \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3-C(OH)(OCH_2CH_3)-\overset{+}{O}H_2 \overset{-H_2O}{\rightleftarrows}$$

тетраэдрический интермедиат

$$\overset{-H_2O}{\rightleftarrows} \left[CH_3-\overset{+}{C}(OH)OCH_2CH_3 \leftrightarrow CH_3-C(=\overset{+}{O}H)-OCH_2CH_3\right] \overset{-H^+}{\rightleftarrows} CH_3-C(=O)OCH_2CH_3$$

(этилацетат)

Замена гидроксила в карбоновых кислотах на галоген. Получение галогенангидридов. Под действием галогенангидридов неорганических кислот карбоновые кислоты могут быть переведены в соответствующие *галогенангидриды*:

$$CH_3C(=O)OH \xrightarrow{PCl_3} CH_3C(=O)Cl$$



Механизм этой реакции в принципе аналогичен механизму образования сложных эфиров.

Галогенангидриды карбоновых кислот легко гидролизуются с образованием карбоновой кислоты и галогеноводорода.

Другие производные карбоновых кислот. Наряду со сложными эфирами и галогенангидридами существует еще несколько типов органических соединений, которые формально можно рассматривать как продукты замещения гидроксильной группы в карбоновых кислотах.

Например, амиды карбоновых кислот $R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$ и ангидриды карбоновых кислот $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$. Однако в отличие от сложных эфиров и галогенангидридов прямое замещение гидроксила на аминогруппу или остаток другой карбоновой кислоты провести не удается. Тем не менее и амиды, и ангидриды карбоновых кислот рассматриваются как производные карбоновых кислот, поскольку их гидролиз приводит к карбоновым кислотам.

Органические соединения, гидролиз которых приводит к карбоновым кислотам, называют производными карбоновых кислот.

Амиды карбоновых кислот получают дегидратацией аммониевых солей карбоновых кислот:

$$CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix} + NH_3 \rightarrow CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O^-\overset{+}{N}H_4\end{smallmatrix} \xrightarrow{t} CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow NH_2\end{smallmatrix} + H_2O\uparrow$$

амид уксусной кислоты (ацетамид)

Ангидриды карбоновых кислот получают нагреванием кислот с водоотнимающими агентами (например, оксид фосфора (V) или при взаимодействии солей карбоновых кислот с их галогенангидридами.

$$\begin{matrix} CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow \boxed{OH}\end{smallmatrix} \\ CH_3C-C\begin{smallmatrix}\nearrow O-\boxed{H} \\ \searrow O\end{smallmatrix}\end{matrix} \xrightarrow{P_2O_5} \begin{matrix} CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix} \\ \quad\quad O \\ CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow \\ \searrow O\end{smallmatrix}\end{matrix}$$

ангидрид уксусной кислоты

$$CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O^-Na^+\end{smallmatrix} + CH_3CH_2C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow Cl\end{smallmatrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix} \\ \quad\quad\quad O \\ CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow \\ \searrow O\end{smallmatrix}\end{matrix}$$



Муравьиная кислота ($HCOOH$). В муравьиной кислоте можно выделить фрагменты карбоновой кислоты и альдегида. Поэтому, в отличие от других карбоновых кислот, муравьиная легко окисляется до углекислого газа, в частности по реакции серебряного зеркала (с. 207).

Уксусная кислота (CH_3COOH) широко используется в органическом синтезе в качестве растворителя, а также как исходное соединение для получения этилацетата, уксусного ангидрида и т. д. Уксусная кислота используется также как пищевая добавка.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты ($C_{15}H_{31}COOH$ и $C_{15}H_{33}COOH$) – важнейшие составляющие природных соединений – жиров. Жирами называют сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот. Жиры входят в состав всех живых организмов. Обычно в молекуле жира имеются остатки различных кислот, чаще всего пальмитиновой и стеариновой.

Жиры животного происхождения образуются обычно из насыщенных карбоновых кислот и являются твердыми. Жиры растительного происхождения, обычно жидкие, называют маслами. Молекулы жидких жиров часто содержат остатки ненасыщенных карбоновых кислот. Жиры – важные компоненты питания. Гидрированием жидких (ненасыщенных) жиров водородом в присутствии катализатора в промышленности получают твердые жиры - маргарин. В щелочной среде жиры гидролизуются с образованием глицерина и солей высших карбоновых кислот. Такие соли, обладающие моющим действием, называют мылами, а процесс гидролиза – омылением.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^1 \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^2 \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^3 \end{array} \xrightarrow[H_2O,\ t]{Na_2CO_3} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \left\{ \begin{array}{l} R'-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^-Na^+\end{matrix} \\ R^2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^-Na^+\end{matrix} \\ R^3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^-Na^+\end{matrix} \end{array} \right.$$

молекула жира   глицерин

В молекулах органических соединений могут находиться несколько различных функциональных групп. Такие соединения называют полифункциональными. Их химические свойства часто изменяются вследствие взаимного влияния функциональных групп. Полифункциональные соединения особенно часто встречаются среди веществ природного происхождения. Мы познакомимся с двумя типами таких соединений – углеводами (сахарами) и аминокислотами и белками.

§ 93. УГЛЕВОДЫ

Углеводами называют альдегидо- и кетоспирты, а также некоторые их производные, состав которых обычно отвечает формуле $C_nH_{2n}O_n$. Многие углеводы обладают сладким вкусом, что объясняет их часто употребляемое другое название – сахара. Гомологический ряд углеводов обычно начинают с глицеринового альдегида, содержащего одну карбонильную и две гидроксильные группы. Химические свойства углеводов будут рассмотрены на примере их важнейших представителей: глюкозы, содержащей альдегидную группу, и фруктозы, содержащей кетогруппу:

$CH_2(OH)—CH(OH)—CHO$

глицериновый альдегид

$CH_2(OH)—C^*H(OH)—C^*H(OH)—C^*H(OH)—C^*H(OH)—CHO$

глюкоза (* – обозначены асимметрические атомы)

$CH_2(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—C(=O)—CH_2(OH)$

фруктоза

В молекуле глюкозы имеются пять гидроксильных и одна альдегидная группы. Четыре атома углерода являются асимметрическими (с. 163). Поэтому глюкоза является дним из $2^4 - 16$ стереоизомерных углеводов, называемых гексозами. Природная глюкоза имеет *L*-конфигурацию (см. с. 164). Являясь бифункциональным соединением, глюкоза проявляет свойства как альдегидов (например, реакция серебряного зеркала, с. 207), так и гликолей (реакция с гидроксидом меди и щелочью с образованием синего комплекса). Особенностью глюкозы является возможность внутримолекулярной циклизации с образованием циклического полуацеталя (об ацеталях см. с. 206). При этом образуются два стереоизомерных полуацеталя – α- и β-формы.

циклическая α-форма глюкозы ⇌ открытая (линейная) форма глюкозы ⇌ гликозидный гидроксил циклическая β-форма глюкозы

В растворе устанавливается равновесие между линейной и циклической формами глюкозы. Равновесие сдвинуто в сторону β-формы, в которой гидроксиметильная группа и гидроксильная группа, образующаяся в результате присоединения по карбонильной группе, находятся в одной стороне от условной плоскости, в которой лежит шестичленный



цикл. Гидроксильная группа, входящая в полуацетальный фрагмент молекулы, отличается по своим химическим свойствам от других гидроксильных групп и называется *гликозидной.*

Аналогично фруктоза может существовать в виде линейной и кольчатой форм. Однако в этом случае образуется пятичленный цикл:

Взаимодействие более активной гликозидной группы с одной из гидроксильных групп другой молекулы углевода может привести к образованию димера за счет образования связи типа простой эфирной.

сахароза

Такие димеры называют дисахаридами. Типичным примером дисахаридов является сахароза, которая состоит из фрагментов α-глюкозы и β-фруктозы, сдвоенных за счет двух гликозидных гидроксилов. Нагреванием с кислотой димер можно расщепить на исходные глюкозу и фруктозу.

Если сдваивание углеводов происходит лишь за счет одного из гликозидных гидроксилов, то возможно образование и более сложных полимерных молекул. Одними из важнейших представителей таких полисахаридов являются крахмал и целлюлоза. Отличие этих полимеров состоит в сочленении элементарных звеньев по *цис*-типу (крахмал) или *транс*-типу – целлюлоза:

остаток α-глюкозы фрагмент молекулы крахмала

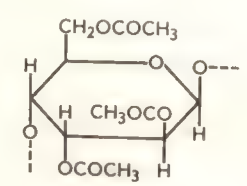
остаток β-глюкозы – фрагмент молекулы целлюлозы



Качественной реакцией на крахмал служит образование интенсивной синей окраски при взаимодействии с иодом. При нагревании крахмал частично растворяется в воде и набухает в ней, образуя клейстер. Структурно целлюлоза представляет собой линейные полимерные молекулы, связанные между собой водородными связями, что объясняет ее механическую прочность. Поэтому природа использует целлюлозу в качестве конструкционного материала в растениях. Люди научились извлекать целлюлозу из растений и изготавливать из нее бумагу, хлопчатобумажные ткани и т. п.

Широкое применение находит также химически модифицированная целлюлоза. Например, способность гидроксильных групп целлюлозы к образованию эфиров как с неорганическими, так и с органическими кислотами (с. 197) используется при получении тринитроцеллюлозы – основы для производства многих взрывчатых веществ и лаков, а также триацетата целлюлозы – основы для получения искусственного (ацетатного) шелка:

фрагмент молекулы тринитроцеллюлозы



фрагмент молекулы триацетата целлюлозы

РОЛЬ УГЛЕВОДОВ В ПРИРОДЕ

Углеводам принадлежит важнейшая роль в биохимических процессах, протекающих в живых организмах, а именно в процессах накопления и передачи энергии, в процессах размножения и передачи генетической информации.

Кратко рассмотрим роль глюкозы в энергетическом обеспечении жизнедеятельности организмов. Первоначально в зеленых листьях растений под действием солнечного света из углекислого газа и воды синтезируется глюкоза (фотосинтез). Реакция идет с поглощением энергии, а глюкоза выполняет роль энергоносителя. Далее в животных организмах глюкоза вновь окисляется до углекислого газа и воды, а высвободившаяся при этом энергия идет на обеспечение их жизнедеятельности. Процесс полного окисления глюкозы до углекислого газа и воды протекает в несколько стадий, причем некоторые микроорганизмы способны остановить реакцию на более ранних стадиях. Например, в пищевой промышленности широко используется спиртовое и молочнокислое брожение углеводов под действием бактерий:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3{-}CH_2{-}OH + CO_2\uparrow$$

этиловый спирт
(продукт спиртового брожения)



$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

молочная кислота
(продукт молочнокислого брожения)

§ 94. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

Аминокислотами называют карбоновые кислоты, в которых один из атомов водорода в углеводородном радикале замещен на аминогруппу:

$$NH_2—CH_2C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \qquad NH_2—(CH_2)_5—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

аминоуксусная кислота (глицин) — 6-аминогексановая кислота (ω-аминокапроновая кислота)

ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

Замещение галогена на аммиак в соответствующих галогенокислотах:

$$CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^-Na^+\end{matrix} \xrightarrow[\text{2) основание}]{\text{1) } NH_3} CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^-Na^+\end{matrix}$$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

Наличие в молекуле аминокислоты одновременно кислотной группировки – карбоксильной группы – и основной группировки – аминогруппы – приводит к тому, что молекулы аминокислот могут существовать в виде внутренних солей, образующихся за счет переноса протона с карбоксильной группы на аминогруппу. Внутренние соли аминокислот – биполярные ионы, что объясняет их хорошую растворимость в полярных растворителях, в том числе в воде.

$$NH_2—CH_2—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \rightleftarrows \overset{+}{N}H_3—CH_2—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^-\end{matrix}$$

биполярный ион

Как кислотные, так и основные свойства аминокислот выражены очень слабо, поскольку носителем кислотных свойств является протонированная аминогруппа $—\overset{+}{N}H_3$, носителем основных свойств – анион карбоновой кислоты. Как и прочие амониевые соли карбоновых кислот,

аминокислоты при нагревании превращаются в амиды (с. 212). Однако в случае аминокислот возможна реализация двух вариантов этого процесса: *внутримолекулярного*, приводящего к циклическим амидам – *лактамам*, и *межмолекулярного*, приводящего к образованию полимерных амидов – *полиамидов*.

Особенно легко протекает образование пяти- и шестичленных циклических амидов, вследствие термодинамической устойчивости таких циклов.

$$\overset{+}{N}H_3-(CH_2)_4-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^-\end{matrix} \xrightarrow{t} \begin{matrix} & CH_2-CH_2 & \\ CH_2 & & C{=}O \\ & CH_2-NH & \end{matrix} + H_2O$$

Лактам

$$nNH_2-(CH_2)_5-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \rightarrow (-NH-(CH_2)_5-C\overset{O}{\lessgtr})_n + (n-1)H_2O$$

Полиамид (капрон)

При образовании полиамида на каждую вступающую в реакцию роста цепи молекулу аминокислоты выделяется одна молекула воды.

Процессы, в которых полимеризация сопровождается выделением низкомолекулярного вещества, называют поликонденсацией.

ВАЖНЕЙШИЕ АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокапроновая кислота $\left(NH_2-(CH_2)_5-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}\right)$. Продукт поликонденсации аминокапроновой кислоты – капрон – один из полиамидов, которые широко используются в народном хозяйстве в качестве синтетических материалов. В промышленности капрон получают не из самой аминокислоты, а из ее циклического амида – капролактама.

α-Аминокислоты играют особую роль в природе, поскольку при их совместной поликонденсации в природных условиях образуются важнейшие для жизни вещества – белки. В состав белков входят лишь некоторые из всевозможных α-аминокислот. В большинстве белков встречаются лишь двадцать α-аминокислот, часть из которых приведена в таблице 39. Некоторые из этих двадцати аминокислот не могут быть синтезированы животными организмами и называются незаменимыми. Они поступают в организм с растительной пищей. Недостаточное количество незаменимых аминокислот в организме, называемое белковым голоданием, приводит к развитию тяжелых болезней. Проблема белкового дефицита питания может быть решена за счет промышленного синтеза незаменимых аминокислот, однако главная трудность на этом пути состоит в необходимости разделения аминокислот на оптические изомеры (с. 163). Проблема заключается в том, что все α-аминокислоты, кроме простейшей – глицина, имеют асимметрический α-атом углерода и, следовательно, существуют как минимум в виде двух

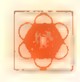


Таблица 39. **Некоторые важные α-аминокислоты ($R—CH(NH_2)—COOH$)**

Название (тривиальное)	Сокращенное [1] название	Строение заместителя R—
Глицин	Гли	$—H$
Аланин	Ала	$—CH_3$
Серин	Сер	$—CH_2OH$
Цистеин	Цис	$—CH_2SH$
Лизин	Лиз	$—(CH_2)_4NH_2$
Тирозин	Тир	$—H_2C—C_6H_4—OH$
Аспарагиновая кислота	Асп	$—CH_2—COOH$

[1] Используется, например, при составлении аминокислотной последовательности белков (с. 219).

оптических изомеров. В то же время для процессов жизнедеятельности необходимы аминокислоты лишь с одной определенной конфигурацией. Такая селективность в природных условиях достигается за счет использования организмами для синтеза аминокислот оптически активных катализаторов, таких, как ферменты (с. 164). В последние годы разработаны и промышленные способы асимметрического синтеза некоторых незаменимых аминокислот при использовании оптически активных катализаторов.

§ 95. БЕЛКИ

Белки представляют собой природные полиамиды, построенные из остатков двадцати природных α-аминокислот. Число таких остатков в молекуле белка может изменяться от десятков до тысяч. Амидные фрагменты, образующиеся при «сшивании» аминокислот в молекулу белка, получили название *пептидной связи.* Отсюда происходит иногда встречающееся альтернативное название белков – полипептиды.

$$—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NH—\overset{R^1}{\overset{|}{C}H}—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NH—\overset{R^2}{\overset{|}{C}H}—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NH—\overset{R^3}{\overset{|}{C}H}—\ldots$$

пептидная связь

Поскольку порядок чередования аминокислотных остатков в молекуле белка в принципе может быть любым, то число возможных типов белков практически не ограничено. Последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка обычно изображают в виде цепочек, состоящих из сокращенных названий соответствующих кислот, например: цис – вал – ал – гли... Установленную последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка называют *первичной структурой* белка. Один из



способов установления структуры белка заключается в его постадийном гидролизе вплоть до отдельных молекул аминокислот.

Полиамидная цепочка может существовать в определенной конформации, которая фиксируется за счет образования водородных связей между амидными группами,– это *вторичная структура* белка. Кроме того, вся молекула может принимать в пространстве определенную форму, которая закрепляется за счет различных типов взаимодействий, например образования дисульфидных мостиков —S—S— между атомами серы, входящими в остаток одной из аминокислот – цистеина. Такую форму белковой молекулы называют *третичной структурой*. Важнейшие свойства белка определяются не только первичной, но и вторичной и третичной структурами. Поскольку фиксация этих высших структур достигается за счет химически слабых взаимодействий, то они особенно легко разрушаются, например при нагревании. Утрату белком своих биохимических свойств вследствие разрушения третичной или вторичной структуры называют *денатурацией*.

Какова же роль столь сложных молекул в процессе жизнедеятельности? Важнейшая роль белков заключается в их способности катализировать отдельные биохимические реакции. Такие катализаторы получили название ферментов. Сложность строения белка обеспечивает возможность «распознания» ими среди огромного количества молекул, находящихся в живом организме, необходимых для данной конкретной химической реакции.

Установление первичной, вторичной и третичной структур некоторых белков, а также механизмов биохимических процессов, протекающих под их воздействием,– огромный успех химической науки. В настоящее время химики успешно решают проблему искусственного получения белков.

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО



ХИМИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА. РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Химизация - это внедрение достижений химии в промышленность и сельское хозяйство. Химизация хозяйства имеет двоякое значение. Во-первых, она усовершенствует технологию производственных процессов, заменяя механические операции химическим воздействием. Во-вторых, химия вообще и химия полимеров и керамики в частности являются важнейшим источником дешевого сырья и новых материалов. Химизация промышленности и сельского хозяйства включает:

1) широкое использование химических процессов во всех отраслях материального производства;

2) использование в промышленности и строительстве синтетических материалов и пластмасс вместо цветных металлов, сплавов и природных материалов;

3) развитие производства минеральных удобрений и химических средств защиты растений;

4) замену природных материалов и пищевого сырья, расходуемых химической промышленностью на синтетические продукты;

5) развитие химических производств для нужд здравоохранения;

6) использование химических продуктов и синтетических материалов в производстве товаров широкого потребления.

На рисунке (15) представлена структура отраслей хозяйства нашей страны с примерной долей химических производств в каждой из них.

Основу химизации промышленности и сельского хозяйства составляет *химическая промышленность*. Поэтому темпы ее развития опережают темпы роста промышленного производства в целом.

Таблица 40. **Производство важнейших продуктов химической промышленности в нашей стране**

Продукты	Единицы измерения	Производство важнейших продуктов по годам					
		1970	1975	1980	1985	1990	2000
Серная кислота	млн. т	12,0	18,6	23,0	26,0	34,85	51,71
Минеральные удобрения	в условных единицах[1]	13,1	22,0	24,8	33,2	41,7	56-58
Синтетические смолы и пластмассы	тыс. т	1670	2839	3637	5019	6776	11 500-13 050
Химические волокна	тыс. т	623	955	1176	1394	1850	2850-3000

[1] В пересчете на 100% питательных веществ.



энергетика

1. Электролиз H_2O
2. Плазмолиз H_2O
3. Газификация и сжижение угля
4. Использование энергии Солнца

строительство

1. Стекло
2. Цемент
3. Лаки и краски
4. Эффективные материалы с заданными свойствами

электроника

1. Легирование материалов
2. Эпитаксия материалов
3. Материалы для кабелей и корпусов электроприборов

металлургия

1. Кокс
2. Прямое восстановление металлов синтез-газом или твердым восстановителем

медицина

1. Лекарственные препараты
2. Антисептики
3. Вата, бинты

масштаб и структура использования химических процессов

авиация

1. Топливо
2. Конструкционные материалы

пищевая промышленность

1. Сиропы, эссенции, концентраты
2. Виноделие и прохладительные напитки
3. Шоколад, конфеты

атомная энергетика

1. Теплоносители
2. Переработка ядерного топлива
3. Радиационно-облученные материалы

сельское хозяйство

1. Минеральные удобрения
2. Фунгициды и инсектициды
3. Кормовой синтетический белок

легкая промышленность

1. Синтетический каучук
2. Синтетические волокна и ткани
3. Парфюмерия
4. Красители
5. Бумага

автотранспорт

1. Топливо
2. Материалы
3. Масла и смазки
4. Автомобильные камеры и покрышки



ОБЩИЕ НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Научную основу химической промышленности составляет *химическая технология*.

В буквальном смысле слово «технология» означает учение о мастерстве. Однако многие, и не случайно, понимают под технологией последовательность производственных операций, позволяющих сырье превратить в целевой продукт. Некоторые вкладывают в термин «технология» еще более широкий смысл, отождествляя его с последовательностью (алгоритмом) действий в любой области.

Если же говорить о химической технологии, то наиболее емкое определение было дано Д. И. Менделеевым почти 100 лет назад: «Технология – учение о выгодных (т. е. поглощающих наименее труда людского и энергии природы) приемах переработки природных продуктов в продукты, потребные для применения в жизни людей... Дело, например, химии изучать получение железа из его руд.., а дело технологии изучить выгоднейшие для этого способы, выбрать из возможностей наиболее приемлемую по выгодности – к данным условиям времени и места...» (Брокгауз Ф. А., Ефрон И. А. Энциклопедический словарь.– С.-П., 1901.– Т.33.– С. 132). Обратите внимание, что главным является не просто получение целевого продукта, чем мог бы довольствоваться химик-исследователь, а *массовое получение продукта при минимальных затратах ресурсов труда, сырья, энергии, минимальных капитальных вложениях и минимальном ущербе для человека и окружающей природной среды.*

В настоящее время под *химической технологией* мы понимаем важнейшую область знаний в практической деятельности, которая охватывает вопросы управления процессами химической переработки сырья в целевые продукты, выбранными на основании фундаментальных физико-химических закономерностей с учетом экономических и социальных факторов, ресурсообеспечения и необходимой безопасности производства. Основу химической технологии составляют *сырье, энергия* и *аппаратура*. В настоящее время выделяют по меньшей мере 10 элементов химической технологии. К ним относят:

1) физикохимию процесса и поиски оптимальных физико-химических условий его осуществления;

2) сырье, основные и побочные продукты, отходы производства;

3) энергетику процесса, условия максимального полезного действия энергии;

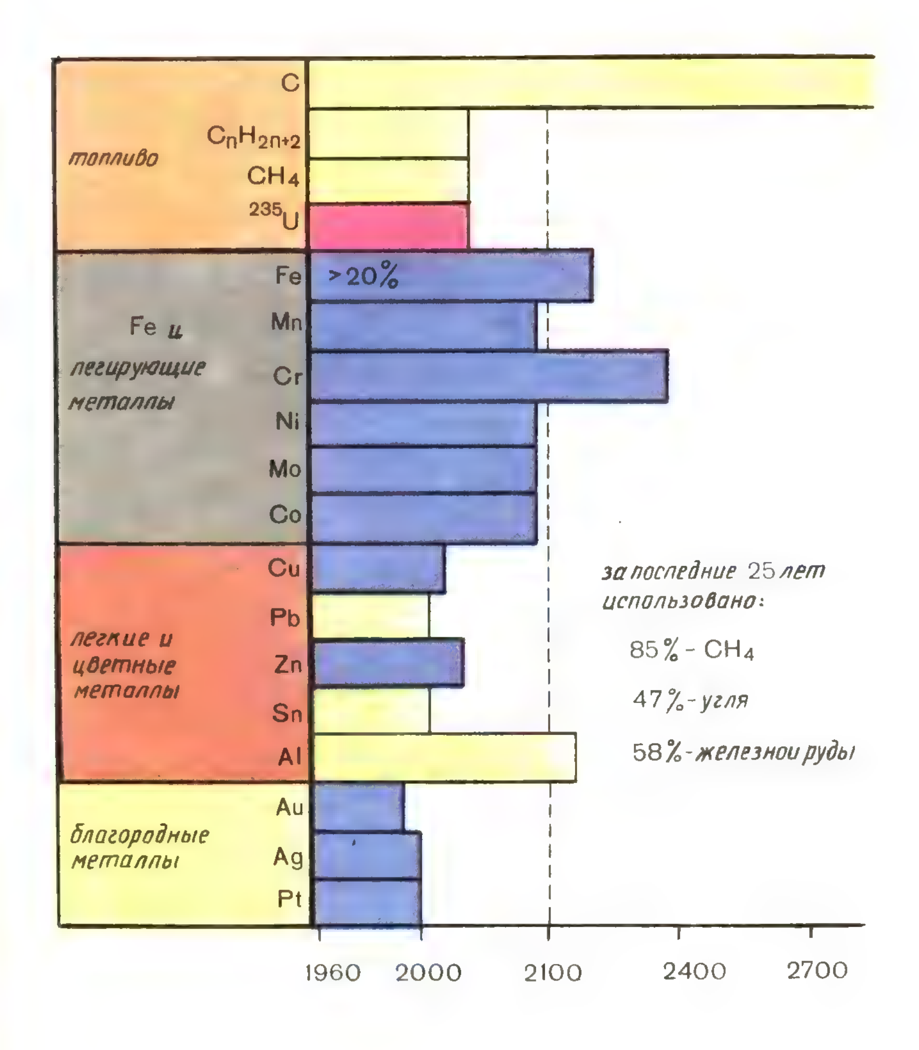
4) аппаратуру, среди которой наиболее важны химические реакторы, аппараты для осуществления химико-технологических процессов;

5) материалы аппаратуры и средства их защиты от коррозии, создание новых материалов;

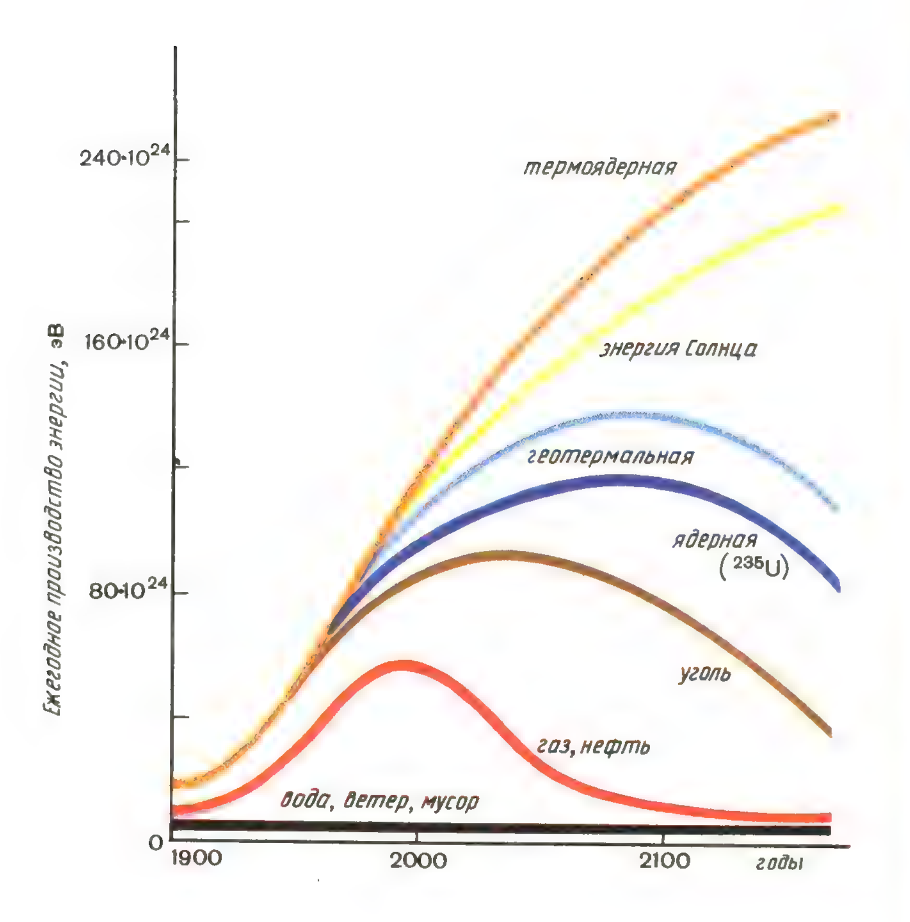
6) аналитический контроль и управление процессом (включая автоматизацию и управление ЭВМ);

7) организацию и охрану труда;

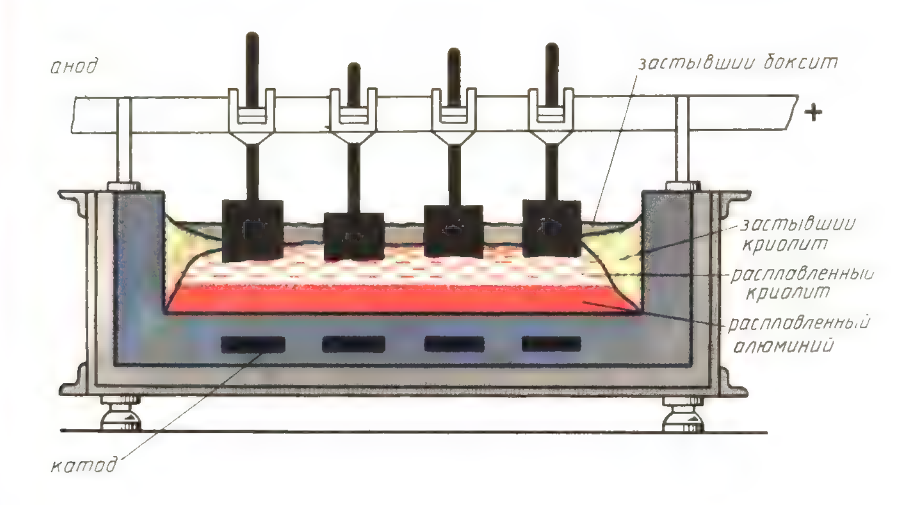
8) защиту окружающей среды и создание *экотехнологии*, т. е. технологии, при использовании которой химическое производство не наносит ущерба окружающей среде;



I. Динамика исчерпания полезных ископаемых.



II. Прогноз энергетического баланса будущего.



III. Производство алюминия.

катализатор

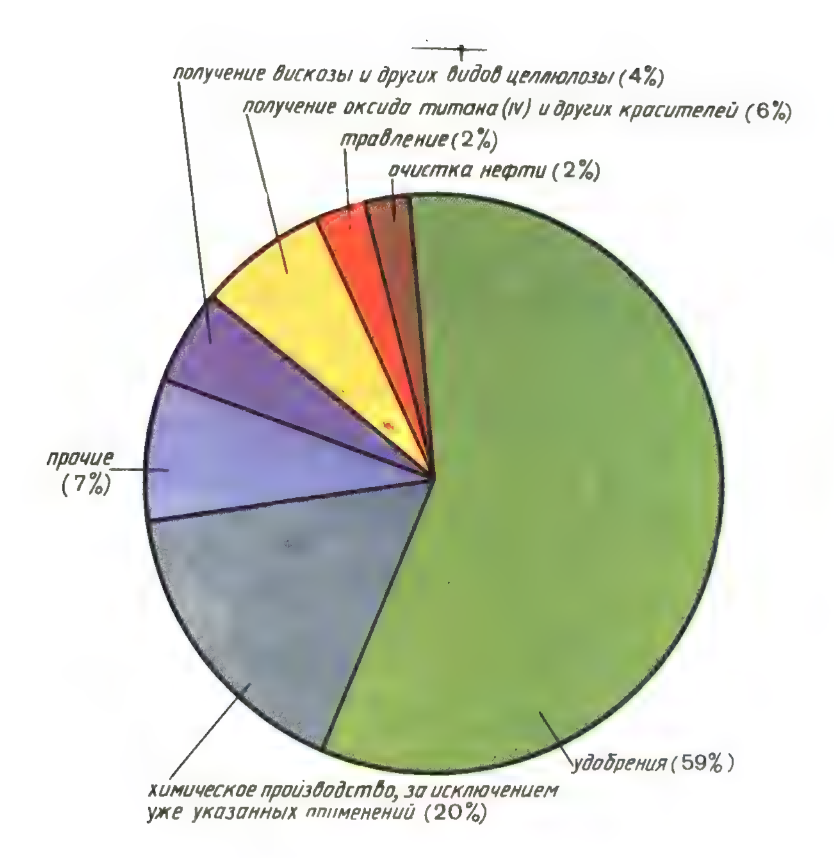
оксид серы(IV), кислород, азот

оксид серы (VI), кислород, азот

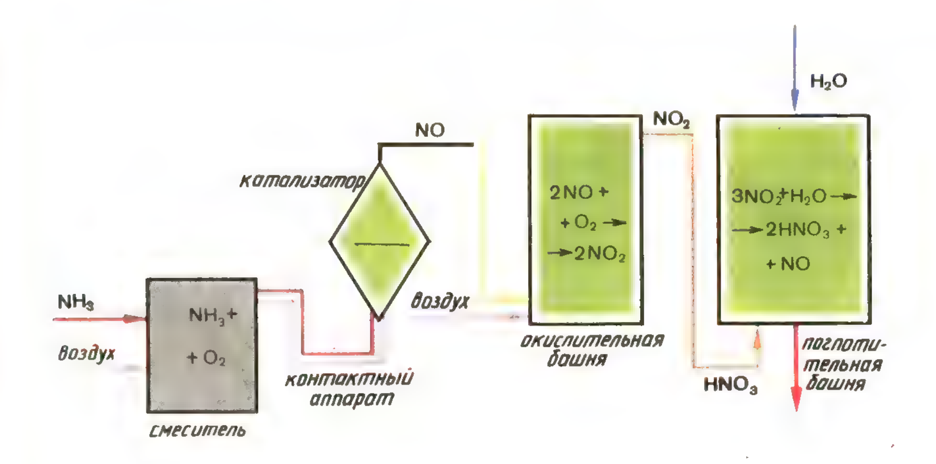
контактный аппарат

теплообменник

IV. Схема контактного аппарата.



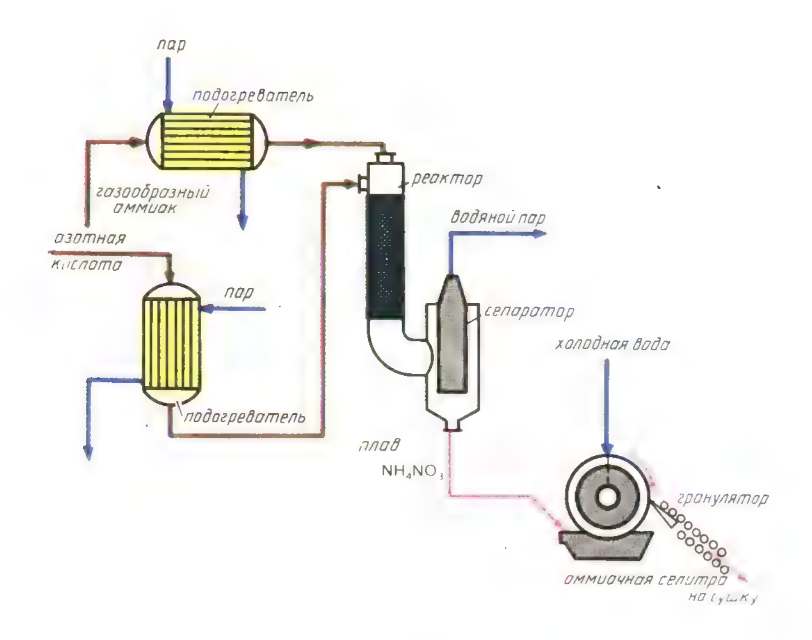
V. Использование серной кислоты в промышленности.



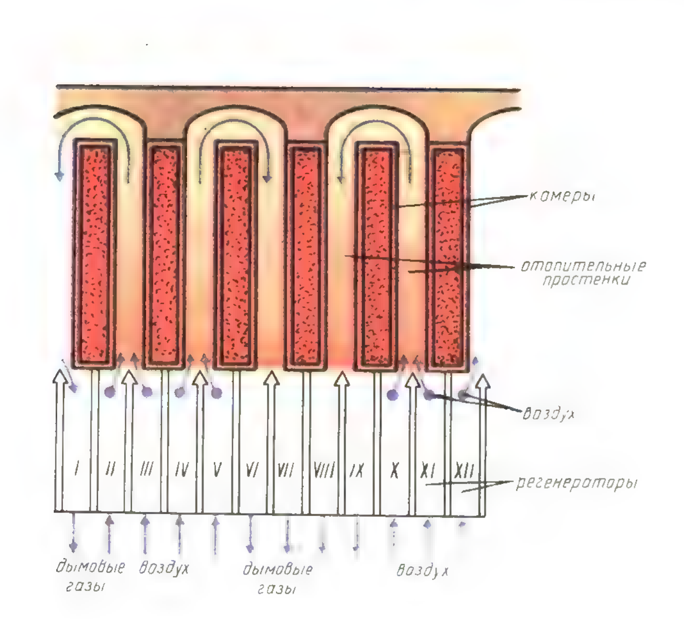
VI. Технологическая схема получения азотной кислоты.

фосфатная мука
H_2O
H_2SO_4
дозатор
смеситель
газы на абсорбцию
суперфосфатная камера
суперфосфат
разбрызгиватель

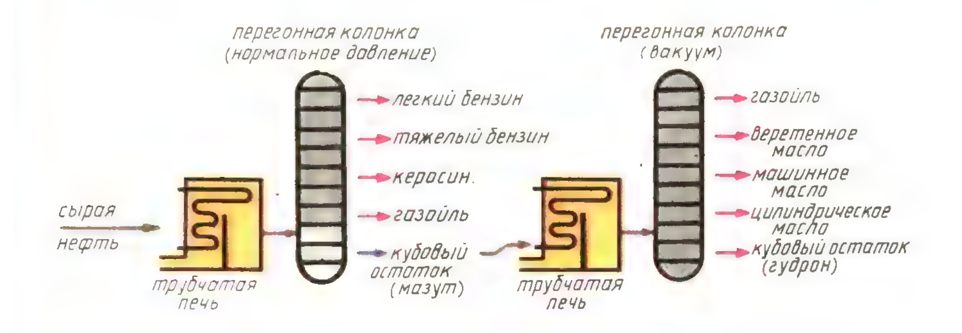
VII. Производство простого суперфосфата.



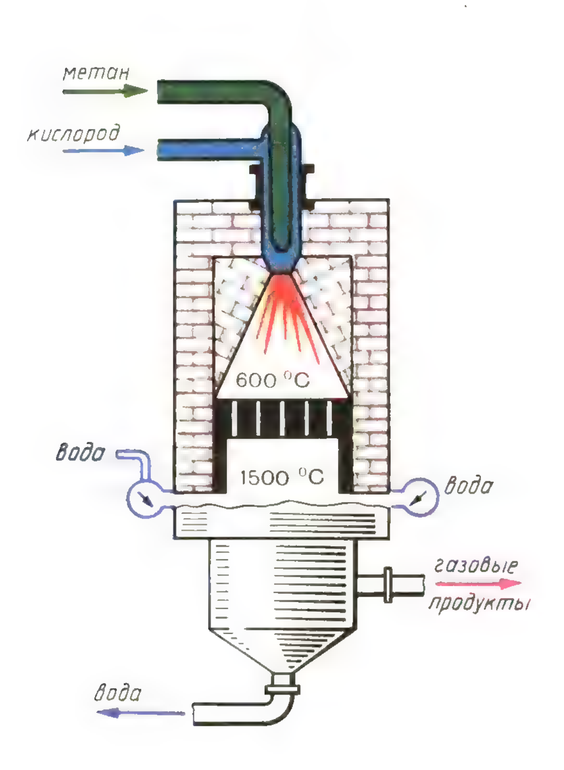
VIII. Производство аммиачной селитры.



IX. Схема коксования каменного угля.



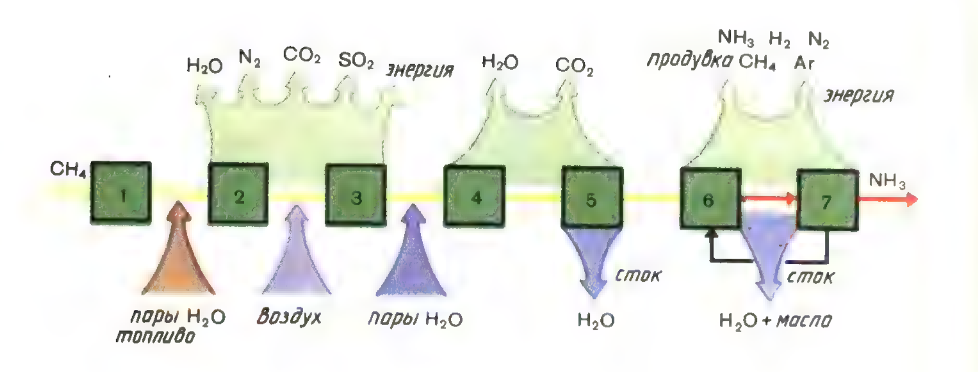
X. Схема переработки нефти методом ректификации.



XI. Электродуговой способ производства ацетилена.

вода
конденсатор
катализатор
сырье
пары
вода
сжатый воздух
пар
конденсат
сборник
вода
к вакуум-насосу
реактор
конденсат
конденсат
смола
вода

XII. Производство фенолформальдегидной смолы.



XIII. Выбросы в окружающую среду при производстве аммиака.



9) экономику производства, включая капиталовложения, производительность труда и себестоимость продукции;

10) развитие принципиально новых химико-технологических процессов, в том числе с использованием экстремальных воздействий (космическая технология, радиационные, плазмохимические, криохимические процессы).

В современных химических производствах широко используются *общие технологические принципы:* непрерывность процесса, противоток, кипящий слой (псевдоожижение), утилизация теплоты реакции (благодаря теплообмену), комплексное использование сырья и отходов производства.

Принцип непрерывности процесса. Процессы бывают непрерывные, периодические и циркуляционные. В *непрерывных процессах* исходное сырье непрерывно подается в реакционный аппарат, а продукты химического взаимодействия отводятся из аппарата (с. 242). Принцип непрерывности используется в производстве чугуна, при обжиге извести, в контактном способе производства серной кислоты, при синтезе аммиака и в производстве водяного газа.

В *периодическом (прерывном) процессе* стадии смешивания реагирующих веществ, химического взаимодействия и выделения продуктов реакции, составляющие цикл, следуют друг за другом и периодически повторяются через определенные промежутки времени. В каждом цикле условия протекания реакции непрерывно изменяются, так как с течением времени концентрация исходных веществ уменьшается, что ведет к снижению скорости реакции, изменению температуры и т. д. Вследствие этого периодические процессы менее производительны. Их используют в производстве стали, кокса, соляной кислоты и др.

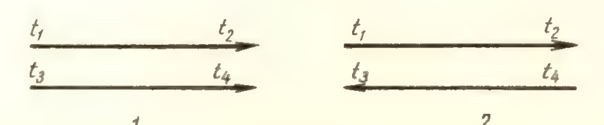
В современной химической промышленности стремятся (там, где это возможно) перейти от периодических к непрерывным способам производства. Например, периодический способ получения анилина путем восстановления нитробензола чугунной стружкой с соляной кислотой в настоящее время заменен непрерывным методом – каталитическим гидрированием нитробензола водородом.

Некоторые процессы производства осуществляются *полунепрерывным путем.* Например, в коксохимическом производстве коксование – периодический процесс, а переработка коксового газа – непрерывный.

В циркуляционном (циклическом) процессе реакционная смесь, покидающая реактор, разделяется. Непрореагировавшие исходные смеси после обогащения реагентами снова направляют в аппарат (с. 243). Применение циркуляционного принципа способствует более полному использованию сырья и позволяет значительно повысить производительность процесса (с. 242).

Принцип противотока. *Противотоком* называется противоположно направленное движение взаимодействующих веществ.

Движение веществ в одном и том же направлении носит название *прямотока* (схема *1*):





Противоток (схема *2*) применяют для реализации оптимальных условий массо- и теплообмена (проведение химических реакций, поглощение газов, растворение твердых тел, охлаждение продуктов реакции, нагревание исходных веществ и т. д.).

Принцип кипящего слоя (псевдоожижения). Для образования *кипящего слоя* газообразные реагенты продувают через отверстия снизу аппарата, а находящиеся в нем твердые исходные вещества при этом как бы кипят, находясь все время во взвешенном состоянии. Этот принцип получил широкое распространение в химической промышленности для интенсификации гетерогенных процессов, т. е. химического или физического взаимодействия веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях (обжиг пирита в производстве серной кислоты, каталитический крекинг нефтепродуктов, сушка влажных материалов, сорбция из газовых смесей и растворов и т. д.).

Принцип утилизации теплоты реакции. *Утилизация теплоты* реакции, т. е. использование выделяющейся при химических взаимодействиях теплоты для подогрева исходного сырья или дальнейшей тепловой обработки образующихся продуктов, позволяет резко снижать производственные энергетические затраты. Например, в производстве чугуна в домну подают воздух, нагретый за счет теплоты происходящих реакций.

Принцип использования производственных отходов (комплексное использование сырья, безотходная технология). Превращение отходов в побочные продукты производства позволяет полнее использовать сырье, что в свою очередь снижает стоимость продукции и предотвращает загрязнение окружающей среды. Например, из полиметаллических сульфидных руд при комплексной переработке получают цветные металлы, серу, серную кислоту и оксид железа (III) для выплавки чугуна. Комплексное использование сырья служит основой комбинирования предприятий. При этом возникают новые производства, перерабатывающие отходы основного предприятия, что дает высокий экономический эффект и является важнейшим элементом химизации народного хозяйства.

Организация химического производства – процесс чрезвычайно трудоемкий. Необходимо решить много проблем, связанных с выбором сырья и способов его подготовки, определить оптимальные физико-химические параметры ведения химико-технологического процесса (температура, давление, применение катализатора и т. д.). Современное химическое предприятие характеризуется высокой степенью автоматизации.

СЫРЬЕ

Любое химическое производство начинается с *сырья*, которое по происхождению может быть *минеральным, растительным* или *животным*. В химической промышленности чаще всего используется минеральное сырье, т. е. добываемые из земных недр природные минералы. Минеральное сырье делится на рудное, нерудное и горючее.



Рудное сырье, или *руда*, служит для получения металлов. Например, руды железа, марганца, титана состоят главным образом из сульфидов и оксидов соответствующих металлов.

Нерудное минеральное сырье – это горные породы или минералы, являющиеся источником получения неметаллических химических продуктов. К нему относят апатит, фосфорит, гипс, известняк, слюду, хлорид натрия и др.

Горючее минеральное сырье – ископаемые, которые могут служить в качестве топлива (каменные и бурые угли, нефть, природный газ и т. п.). Этот вид сырья иногда называют органическим, так как оно имеет органическое происхождение. В последние годы органическое сырье все чаще используют не в качестве топлива, а как сырье для химической промышленности.

В качестве основной особенности, характеризующей сырье, следует указать на огромные масштабы его добычи и переработки. В настоящее время в мире ежегодно извлекается и перерабатывается 10^{11} т, т. е. 100 млрд. т. горных пород, а ведь в качестве сырья, подвергаемого химическому переделу, используются не только горные породы. Чтобы представить себе масштаб этого рода человеческой деятельности, достаточно простейшего расчета: на каждого человека, включая младенцев и стариков, ежедневно приходится 100 кг извлеченных горных пород. Учитывая, что масштаб производств в последние десятилетия значительно возрос, а само производство как в нашей стране, так и за рубежом в целом развивалось по экстенсивной схеме, возникла серьезная проблема истощения естественных источников сырья. Как видно из цветного рисунка I, при сохранении нынешних темпов потребления нефть, газ, уран-235, легкие цветные металлы (исключая алюминий) могут быть исчерпаны к середине следующего столетия.

Проблема сырья существенно усугубляется тем обстоятельством, что сами природные ископаемые распределены в мире исключительно неравномерно. Почти 95% мировых угольных запасов сосредоточены в недрах стран Северного полушария, в том числе 63% – в Азии, 26% – в Северной Америке и около 6% – в Европе. Аналогичная или еще более контрастная неравномерность распределения в литосфере характерна месторождениям нефти и газа, фосфатов и бокситов и др. Значительная часть мировых запасов многих важнейших видов минерального сырья сосредоточена в недрах развивающихся стран. Их удельный вес в суммарных достоверных и вероятных запасах капиталистических и развивающихся стран составляет: нефть – почти 90%, природный газ – около 70%, бокситы – 74%, олово – 87%, кобальт – 90%, медь – более 65%, фосфориты – 75%, никель, сурьма и апатиты – 60%.

Наша страна обладает практически всеми минералами, известными на Земле, переработкой которых до простых веществ можно получить полный набор элементов Периодической системы. Однако минеральные богатства ее недр также не безграничны. Во всех странах мира условия эксплуатации месторождений минерального сырья с каждым десятилетием, даже с каждым годом становятся все более сложными и требуют непрерывно возрастающих затрат. Например, в 1955 г. для производства 1 т товарной железной руды достаточно было добыть 1,2 т сырой руды, в 1975 г. – уже 1,94 т, а в 1980 г. – свыше 2 т сырой руды.

Итак, в условиях все возрастающего дефицита сырья необходим поиск новых резервов. К ним относятся:



1) разработка новых источников и методов извлечения сырья в литосфере, гидросфере и атмосфере;

2) разработка новых эффективных методов *рециркуляции*, т. е. многократного использования металлов и других видов сырья;

3) разработка новых технологий, способных работать на новом сырье или с меньшими затратами ресурсов;

4) использование альтернативных материалов.

Неиссякаемыми источниками сырья являются промышленные и бытовые отходы, так называемое *вторичное сырье*. Достаточно сказать, что в отвалах и хвостохранилищах размещается $1{,}6 \cdot 10^{12}$ м^3 горных пород и отходов переработки полезных ископаемых, и на каждого человека в год образуется 400 кг бытовых отходов. Металлы в виде вторичного сырья (так называемого скрапа) используют уже сейчас довольно широко: около половины мирового производства стали базируется на скрапе. Он же покрывает от 20 до 60% потребности в важнейших металлах.

До поступления на химическое производство минеральное сырье, как правило, подвергается предварительной обработке, после которой его состав и свойства удовлетворяли бы требованиям данного технологического процесса. Такая обработка состоит из совокупности механических, химических и физико-химических операций: измельчение, укрупнение, обезвоживание, *обогащение* или *флотация*. Флотация основана на различной смачиваемости водой полезных компонентов и пустой породы минерального сырья. Измельченную руду смешивают с маслом, водой и поверхностно-активными веществами, а затем через смесь продувают воздух. Например, флотацией полиметаллических сульфидных руд получают концентраты, отделяя при этом пустую породу.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Химическая промышленность – *самая энергоемкая отрасль народного хозяйства*. В таблице 33 показано, какое количество энергии необходимо затратить на получение тонны продукта (алюминия, стали, цемента, нефти, бумаги).

В нашей стране химическая промышленность выпускает 7% всей промышленной продукции, а потребляет 20% энергии. В ряде других стран это соотношение еще более контрастно.

Основным источником энергии для осуществления химико-технологического процесса является электрическая энергия и внутренняя энергия (получаемая при сгорании топлива).

Электрическая энергия используется: 1) для различных электрохимических процессов (электролиз растворов и расплавов солей); 2) для электротермических процессов (плавление, возгонка, получение элементного фосфора и т. д.); 3) в электромагнитных процессах (разделение продуктов); 4) в электростатических процессах (электрокрекинг углеводородов) и т. д.



Таблица 41. **Необходимые количества энергии для производства 1 т продукта**
(в среднем в мире)

Способ получения продукта	Энергопотребление на 1 т, в ГДж и т условного топлива				
	алюминия	стали	цемента	нефти	бумаги
Действующая технология	211,0 7,2	28,49 0,97	9,50 0,32	4,75 0,16	42,20 1,4
Реально возможная технология	179,36 6,1	17,94 0,6	4,00 0,14	3,69 0,126	26,38 0,9
Теоретически рассчитанная технология	26,37 0,9	6,33 0,21	0,74 0,025	0,42 0,014	0,21 0,007

[1] ГДж соответствует 10^9 Дж; 1 т условного топлива – 29,3 МДж/кг.

Внутренняя энергия используется для разнообразных физических процессов (нагревание, плавление, сушка и т. д.) и для нагревания реагентов при химических превращениях.

Топливо – это материал, служащий источником энергии. Название топлива, как правило, отражает его природу или назначение (например, горючие вещества, ядерное топливо, ракетное топливо и т. д.). В горючих веществах основной составной частью является углерод. Эти вещества находят широкое применение для получения энергии или служат сырьем в химической промышленности. По происхождению топливо делится на *природное* (нефть, уголь, природный газ и пр.) и *искусственное* (кокс, моторные топлива и пр.), а по агрегатному состоянию – на *твердое, жидкое* и *газообразное.* Мировые запасы энергии различных источников приведены в таблице 42, а виды топлива – в таблице 43.

Таблица 42. **Мировые запасы энергии различных источников**

Источники энергии	Запасы энергии, млрд. кВт · ч
Торф	$480 \cdot 10^3$
Угли бурые	$5{,}8 \cdot 10^6$
Угли каменные	$30 \cdot 10^6$
Сланцы горючие	$700 \cdot 10^3$
Газ природный	$80 \cdot 10^3$
Нефть	$223 \cdot 10^3$
Древесина (годовой прирост)	$200 \cdot 10^3$
Энергия Солнца	$150 \cdot 10^6$
Энергия ветра	$150 \cdot 10^3$
Энергия приливов и отливов	$70 \cdot 10^6$
Энергия рек	$23 \cdot 10^3$
Энергия ядерного горючего	Практически безграничны



Таблица 43. **Виды топлива**

Название топлива	Содержание углерода, %	Теплота сгорания, кДж/кг
Антрацит	95	34 000
Каменный уголь	75–90	35 000
Бурый уголь	65–70	28 000
Торф сухой	55–60	23 000
Нефть	80–87	44 000
Природный газ	До 95% метана	50 000

В настоящее время основным источником получения внутренней энергии служит нефть. В топливно-энергетических балансах промышленно развитых стран доля нефти составляет 47%, газа – 17%, угля – 30%. Остальные 6% приходятся на все прочие источники энергии, включая гидроэлектростанции, атомные электростанции, геотермальные, ветровые, солнечные и другие установки. Тенденция увеличения расхода природного газа и нефти объясняется большей их экономичностью (относительная простота добычи, транспорта, хранения и использования). Однако природные ресурсы нефти и газа ограничены и невосполнимы.

На цветном рисунке II показаны будущие масштабы производства энергии из различных источников.

Очевидно, что и сегодня, и через 25 лет нефть сохранит свою лидирующую позицию. Вместе с тем ее вклад в энергоресурсы заметно сократится и будет компенсироваться возросшим вкладом угля, газа, ядерного горючего, энергии Солнца и других видов возобновляемой энергии, включая биоэнергетику.

Основным принципом топливной энергетики нашей страны является максимальное и комплексное энерготехнологическое использование топливных ресурсов. Из соображений экономии вытекает необходимость: 1) максимального использования теплоты; 2) вторичного использования теплоты; 3) регенерации и рекуперации теплоты; 4) уменьшения потерь теплоты в окружающую среду; 5) максимального использования местных топливных ресурсов и производственных отходов.

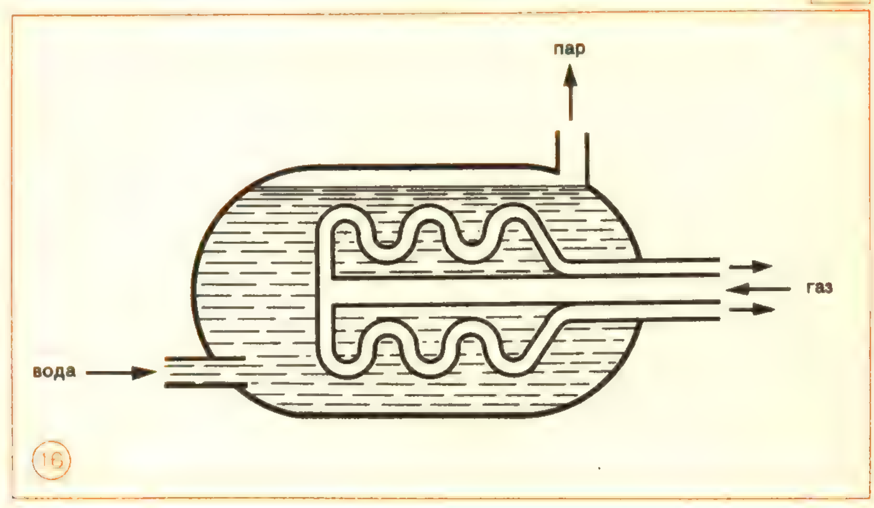
Теплота, выделяющаяся при химических превращениях в реакторе, используется для нагревания исходных продуктов (16). Горячие газы, проходя по трубам, отдают теплоту воде, находящейся в межтрубном пространстве, а образующийся пар применяется далее.

Бережное расходование энергетических ресурсов – это увеличение к.п.д. технологических процессов, снижение металлоемкости оборудования, снижение удельных расходов энергоресурсов, повышение эффективности процессов производства и передачи электроэнергии.

В будущем восполнение топливных ресурсов связывают с рациональной переработкой угля, который будут сжижать (запасы угля превышают 95% от запасов природных топлив).

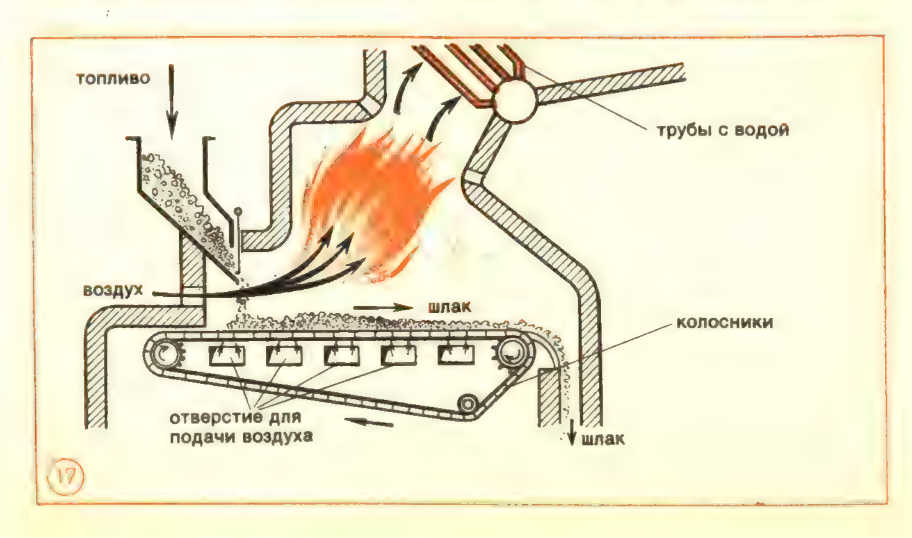
Неисчерпаемые возможности таит *ядерная энергетика*. Расчеты показали, что при правильном использовании урана можно не бояться его истощения в ближайшие тысячелетия. В перспективе получение энергии *управляемым термоядерным синтезом* ядер дейтерия и трития.





В промышленности *твердое топливо* сжигают в печах непрерывного действия. Принцип непрерывности осуществляется при помощи подвижной колосниковой решетки ⑰, на которую непрерывно подается твердое топливо. Жидкое топливо вводится в топку через форсунку при помощи водяного пара или сжатого воздуха. Еще лучше смешивается с воздухом и полнее сгорает газообразное топливо. Для сжигания газообразного топлива используются особые керамические печи, в которых горючий газ и требуемое количество воздуха подаются в мельчайшие каналы, где происходит сгорание.

Газообразное топливо имеет ряд преимуществ перед твердым топливом: 1) экономически более выгодна добыча и транспортировка;





2) упрощается устройство топок и облегчается труд человека при подаче топлива в печь; 3) упрощается управление процессом горения и облегчается соблюдение гигиены труда; 4) достигается более полное и рациональное сжигание топлива; 5) почти полностью устраняется засорение окружающей среды. По этим причинам газообразное топливо находит себе все более широкое применение в промышленности, а также в качестве бытового топлива и в автотранспорте.

Природное газообразное топливо – природный газ содержит около 95% метана. Его добывают из газовых или нефтяных месторождений. Искусственное газообразное топливо получают переработкой угля. Это *генераторные* (воздушный, смешанный, водяной) и *коксовый газы* (с. 245). Газообразное топливо является не только удобным видом топлива, но и ценнейшим сырьем в производстве основного органического синтеза (например, ацетилена, метанола, формальдегида и др.).

Единственное *жидкое природное топливо – нефть* является сложной смесью циклопарафинов (нафтенов), предельных и ароматических углеводородов, а также небольших количеств других органических соединений, содержащих азот, кислород или серу. Нефть как топливо непосредственно не применяется, а перерабатывается в товарные нефтепродукты методами фракционированной перегонки, термического и каталитического крекинга, каталитического риформинга и т. д. (с. 246).

Важнейшими группами нефтепродуктов являются *топлива* и *смазочные масла*. Нефтяные топлива разделяются на *моторные*, применяемые в двигателях, и *котельные* – для сжигания в топках паровых котлов и в промышленных печах. Первые из них подразделяются в свою очередь на *карбюраторные*, *дизельные* и *топлива для реактивных авиационных двигателей*. Карбюраторным топливом для двигателей внутреннего сгорания с карбюраторами является бензин, важнейшей характеристикой которого является его стойкость к детонации. *Детонация* – это чрезмерно быстрое сгорание топливной смеси в цилиндре карбюраторного двигателя, нарушающее нормальную работу двигателя. Наиболее склонны к детонации предельные углеводороды нормального строения, тогда как предельные углеводороды с сильно разветвленной цепью детонируют слабо. Способность бензина к детонации оценивается *октановым числом*. В качестве стандарта принимается *н*-гептан и 2,2,4-триметилпентан (изооктан), октановые числа которых считают равными 0 и 100 соответственно:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

н-гептан

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ H_3^1C— & ^2C & —^3CH_2— & ^4CH & —^4CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_3 & & & \end{array}$$

2,2,4-триметилпентан

Если октановое число равно 80, то это значит, что данный вид топлива детонирует в смеси с воздухом как смесь, состоящая из 80% изооктана и 20% гептана (табл. 44).



Таблица 44. **Октановые числа бензина**

Способ получения бензина	Октановое число
Прямая перегонка	66–80
Термический крекинг	60–75
Каталитический крекинг	80
Каталитический риформинг	85–90

Сорта автомобильных бензинов обозначают буквой А и цифрой, указывающей его октановое число, например: бензин А-72, А-91, А-95. Сорта авиационного бензина обозначают буквой Б, например: Б-95, Б-100.

Промышленной переработкой каменных углей, называемой *коксованием*, занимаются коксохимические предприятия. Основными продуктами являются *кокс, каменноугольная смола* и *коксовый газ*. Дальнейшей переработкой каменноугольной смолы получают ценнейшие органические продукты: бензол, толуол, нафталин и др. (с. 245).

Будущее энергетики нашего государства связывают с развитием газовой и угольной промышленности в районах Западной Сибири. Немаловажная роль отводится развитию атомной энергетики при условии соблюдения полнейшей безопасности. Предполагается также увеличение масштабов использования возобновляемых источников энергии, включая энергию Солнца, ветра, воды, теплоту глубинных слоев Земли, особенно в отдаленных районах с дефицитом органических топливно-энергетических ресурсов.

МАТЕРИАЛЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Чтобы осуществить любой химико-технологический процесс, необходимо располагать соответствующей аппаратурой. Но тогда возникает вопрос: из каких материалов следует делать эту аппаратуру, чтобы она была способна противостоять разнообразным агрессивным воздействиям, в том числе химическим, механическим, термическим, электрическим, а в ряде случаев также радиационным и биологическим?

Выбор конструкционных материалов осложняется, когда перечисленные воздействия сопутствуют друг другу. Кроме того, в последнее время требования к материалам, используемым в химической технологии повысились по двум причинам. Во-первых, значительно шире стали применять экстремальные воздействия, такие, как сверхвысокие и сверхнизкие температуры и давления, ударные и взрывные волны, ионизирующие излучения, биологические ферменты. Во-вторых, переход к аппаратам большой единичной мощности по производству основных химических продуктов создает исключительно сложные проблемы в изготовлении, транспортировке, монтаже и эксплуатации подобных установок. Например, на современном химическом предприятии можно видеть



контактные аппараты для производства серной кислоты диаметром 5 м, содержащие до 5000 различных труб, реакторы синтеза аммиака и ректификационные колонны высотой более 60 м.

Конструкционные материалы классифицируют по различным признакам, например по составу, структуре, свойствам и областям применения. При классификации материалов по *составу* можно условно выделить три большие группы – металлические, неметаллические и композиционные материалы.

Металлические материалы обладают сочетанием механических свойств, таких, как прочность, вязкость, пластичность, упругость и твердость, с технологическими – возможностью использования приемов ковки, сварки, обработки режущими инструментами. Они являются незаменимыми не только для построения химических реакторов самой разнообразной формы и размеров, но и в различных областях промышленности. Так, за последние 20 лет мировое производство железа увеличилось примерно в 2,7 раза, меди – в 2,3, алюминия – в 4,7, никеля – в 4, цинка – в 2, титана – в 17 раз.

Чистые металлы сравнительно редко выступают в роли материалов. К их числу относятся алюминий (изготовление емкостей, теплообменников, мешалок), медь (днища и трубопроводы теплообменных химических аппаратов для жидких криогенных веществ), молибден (нагреватели и высокотемпературные печи), никель (емкости и колонны для работы в химически агрессивных средах), платиновые металлы (химическая посуда, аноды, катализаторы) и некоторые другие.

Значительно чаще применяют металлические сплавы на основе железа (сталь и чугун), алюминия, магния, меди (бронза и латунь), никеля, ниобия, титана, тантала, циркония и других металлов.

Среди металлических материалов исключительное положение занимают сплавы на основе железа. Сплавы железа с содержанием углерода до 2% принято называть *сталью*, а свыше 2% – *чугуном*. Используемые в настоящее время в промышленности стали обычно делят на *углеродистые* и *легированные*. Создание новых и интенсификация существующих промышленных процессов заставляет все больше использовать легированные стали, которые обладают повышенной коррозионной стойкостью. Массовая доля средне- и высоколегированных сталей в настоящее время составляет почти 20% от общего количества производимых промышленностью черных металлов. Для легирования используют такие металлы, как никель, хром, молибден, вольфрам, ванадий, кобальт, марганец, медь, титан, алюминий.

Для улучшения качества металлических материалов исключительно важное значение приобрела *порошковая металлургия*, включающая процессы производства металлических порошков и спеченных из них изделий. В современной порошковой металлургии можно выделить два основных направления: 1) создание материалов и изделий с такими характеристиками (состав, структура, свойства), которые в настоящее время невозможно достичь известными методами плавки; 2) изготовление традиционных материалов и изделий при более выгодных технико-экономических показателях производства. Обработкой металлических порошков удается достичь важных для практических целей свойств материалов. Например, вольфрам, получаемый в инертной атмосфере в вольтовой дуге, хрупок. Прессованием порошка вольфрама и последующим спеканием изделий в атмосфере водорода изготавливают проч-



ные металлические бруски, которые можно ковать, катать из них листы и штамповать.

Немаловажную роль в повышении качества металлических материалов играет разработка новых, в том числе жаростойких, сплавов. Например, в 1959 г. авиационный газотурбинный двигатель на 20% изготавливали из алюминиевых сплавов, на 71% – из стали и на 9% – из никелевых сплавов. В последнее время начали использовать титановые сплавы (до 28%), а содержание никелевых славов, из которых выполнены основные несущие детали двигателя, увеличилось до 66%.

Неметаллические материалы принято разделять на две группы – органические и неорганические.

Среди *неметаллических органических материалов* можно выделить природные и синтетические.

К важнейшим синтетическим полимерным материалам относят пластмассы, эластомеры, химические волокна и полимерные покрытия. В отличие от металлических материалов они имеют высокую устойчивость в агрессивных средах, низкую плотность, высокую стойкость к истиранию, хорошие диэлектрические и теплоизоляционные свойства. Из них несложно изготовить детали и аппараты сложной конструкции. Недостатком многих полимерных материалов является их склонность к старению и невысокая термическая стабильность (до 250 °С). Наиболее известны материалы на основе фенолформальдегидных смол (с. 250), поливинилхлорида, полиэтиленов (с. 251) и фторопластов.

Среди других полимерных материалов следует отметить каучуки (с. 252) и различные материалы на их основе.

Неметаллические органические материалы составляют лишь небольшую долю используемых в современной технике и промышленности материалов. Их номенклатура насчитывает десятки тысяч названий и быстро увеличивается. Состав и технологические условия получения многих из них запатентованы и представляют большую ценность.

Группа *неметаллических неорганических материалов* включает керамику, фарфор, стекло, силикатные цементы и бетоны, графит и многое другое. Их можно также разделить на две группы – природные и искусственные. К первым относятся различные горные породы – незаменимый конструкционный материал для изготовления крупногабаритных сооружений.

Искусственные материалы неорганического происхождения весьма разнообразны и широко используются благодаря кислотостойкости в виде самостоятельных конструкционных материалов или для футеровки различных аппаратов. Наиболее распространены различные виды искусственных силикатных материалов, получаемых плавлением: стекло (с. 247), кварц, ситаллы (материалы, получаемые в результате объемной кристаллизации стекла), эмали, цементы (с. 247).

Особое место среди неметаллических неорганических материалов занимает керамика. *Керамическими материалами* называют любые поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Существует прогноз, что грядущий XXI в. будет веком керамики. Перспективность керамики как материала будущего обусловлена его многофункциональностью, доступностью сырья, относительно низкими энергетическими затратами при получении, большой безопасностью и экологическими преимуществами керамического производства.



Композиционные материалы (композиты) состоят из пластичной основы (матрицы) и наполнителя – включений специальных компонентов. Они очень многообразны. Условно можно выделить *керамико-металлические материалы (керметы), наполненные органические полимеры (норпласты), газонаполненные материалы (пены)*.

В качестве основы (матрицы) используются металлы и сплавы, полимеры, керамика. Они обеспечивают связь между составляющими компонентами, прочность и пластичность под действием нагрузок. Значительно разнообразнее применяемые наполнители, особенно для композитов на основе пластмасс, от которых зависит прочность и жесткость композитов. Из наполнителей следует выделить металлические и углеродные волокна, дисперсные тугоплавкие металлы с размером частиц от 0,01 до 0,06 мкм, нитевидные кристаллы карбида и нитрида кремния. Созданы также упрочняющие нити и волокна с нанесенными барьерными слоями: карбид бора – бор на вольфраме, карбид бора на боре, углеродные волокна, покрытые карбидом кремния, бором, бор на оксиде кремния (IV) и т. д.

Композиты с полимерными матрицами получают более широкое распространение, чем на основе металлов или керамики. Например, создан углеволоконный композит со связующим полиэфирэфиркетоном (ПЭЭК), сулящий революционное улучшение важнейших эксплуатационных показателей качества конструкции для тяжелых динамических нагрузок.

Пока еще основными *потребителями композитов* являются *авиационная* и *космическая промышленность*. Их использование не только позволяет получать высокоэкономичные и надежные конструкции, но и дает возможность реализовать перспективные аэродинамические схемы, например истребитель с крылом обратной стреловидности. По многим главным физико-химическим свойствам – прочности, ударной вязкости, усталостной прочности и др. – композиты выигрывают у традиционных материалов в 5 раз, а иногда и более.

Потребности общества в новых материалах растут, что обусловлено следующими причинами:

1) развитием новых научно-технических направлений (робототехника, информатика, гибкие химические производства), требующих принципиально новых материалов со специфическими функциями;

2) повышением стоимости традиционного сырья (в том числе для производства энергии);

3) значительным усилением требований к охране окружающей среды, что привело к удорожанию традиционного химического передела и замене его в ряде случаев новыми технологическими процессами;

4) развитием технологических процессов с использованием экстремальных воздействий (плазма, сверхвысокие и сверхнизкие давления и температуры, облучения и др.).

Таким образом, новые материалы должны удовлетворять разнообразные потребности общества, а их технология обязана быть экономичной в условиях растущего дефицита сырья и стоимости энергии.



ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Современная химическая промышленность выпускает десятки тысяч продуктов. Все многообразие химико-технологических процессов можно свести к пяти основным группам: механическим, гидродинамическим, тепловым, диффузионным (массообменным) и химическим. *Механические* – это процессы дробления, измельчения, агломерации, транспортирования твердых материалов, гранулирования и т. п. *Гидродинамические* – это процессы перемещения жидкостей и газов по трубопроводам, перемешивания, псевдоожижения, очистка газов от пыли и тумана и др. *Тепловые* – это процессы нагревания, охлаждения, конденсации, выпаривания и т. д. *Диффузионные* (массообменные) – это процессы сорбции, ректификации, растворения, кристаллизации, сушки и т. д.

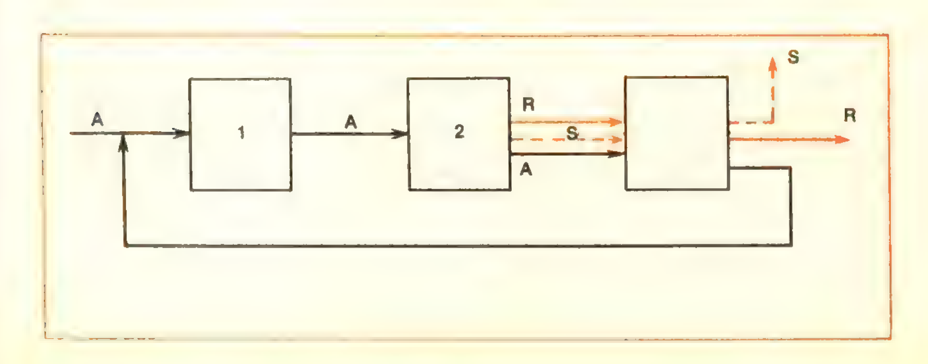
Наиболее важна и многообразна группа *химических* процессов, связанных с изменением химического состава и свойств веществ. К ним относятся: процессы *горения* – сжигание топлива, серы, пирита и других веществ; *пирогенные* процессы – коксование углей, крекинг нефти, сухая перегонка дерева; *электрохимические* процессы – электролиз растворов и расплавов солей, электроосаждение металлов; *электротермические* процессы – получение карбида кальция, электровозгонка фосфора, плавка стали; процессы *восстановления* – получение железа и других металлов из руд и химических соединений; *термическая диссоциация* – получение извести и глинозема; *обжиг, спекание* – высокотемпературный синтез силикатов, получение цемента и керамики; *синтез неорганических соединений* – получение кислот, щелочей, металлических сплавов и других неорганических веществ; *гидрирование* – синтез аммиака, метанола, гидрогенизация жиров; *основной органический синтез* веществ на основе оксида углерода (II), олефинов, ацетилена и других органических соединений; *полимеризация* и *поликонденсация* – получение высокомолекулярных органических соединений и на их основе синтетических каучуков, резин, пластмасс и т. д.

Каждое химическое производство состоит из трех взаимосвязанных стадий:

1) подготовка сырья и подвод реагирующих компонентов в зону реакции;

2) химическое превращение;

3) отвод продуктов и непрореагировавших веществ из зоны реакции, выделение целевого продукта (см. схему):





A – реагент, R – целевой продукт, S – побочный продукт.

Каждая стадия осуществляется комбинацией различных типовых процессов на основе общих принципов и закономерностей химической технологии (с. 225).

§ 96. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛОВ

ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА

Сырье: железная руда.

Вспомогательные материалы: кокс (иногда природный газ), воздух, обогащенный кислородом, флюсы (известняк, доломит).

Основной химический процесс: содержащийся в руде оксид железа (III) восстанавливается оксидом углерода (II):

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 + 30 \text{ кДж/моль}$$

Кокс сгорает до оксида углерода (IV), при этом выделяется теплота, необходимая для расплавления железа, шлаков, а также проведения самой реакции:

$$C + O_2 = CO_2 + 394 \text{ кДж/моль}$$

Оксид углерода (IV) восстанавливается коксом до оксида углерода (II):

$$CO_2 + C = 2CO - 174 \text{ кДж/моль}$$

Побочные процессы: одновременно восстанавливаются оксиды других элементов, содержащихся в железной руде:

$$MnO_2 + 2CO = Mn + 2CO_2$$
$$SiO_2 + 2CO = Si + 2CO_2$$
$$P_2O_5 + 5CO = 2P + 5CO_2$$

Содержащаяся в руде тугоплавкая примесь (оксид кремния) удаляется в виде шлака взаимодействием с оксидом кальция:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

Оксид кальция образуется при разложении известняка или доломита:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 178 \text{ кДж/моль}$$

Особенности технологического процесса: чугун получают в специальных печах – домнах (18). В верхнюю часть домны (колошник) подают последовательно сырье и вспомогательные материалы, в нижнюю (горн) продувают противотоком воздух, предварительно нагретый в регенераторе (с. 229) за счет сжигания колошникового газа. Производство непрерывное (однако засыпание шихты и выпуск чугуна производятся периодически), используются теплота реакции и принцип противотока.

Основной продукт: чугун.

Состав: сплав железа, содержащий более 2,5% C, 0,3–5% Si, до 1% Mn, 0,1% S и 0,2% P, иногда легирующие металлы (Al, Cr, Ni и др.).



устройство для ввода шихты
железная руда, кокс, добавки
колошниковый газ
стальная оболочка
доменная печь
воздух
шлак
чугун

18

Свойства: самый дешевый металлический материал, обладает хорошими литейными и антифрикционными свойствами, износостойкостью, способностью гасить вибрации. Различают передельный, литейный и легированный чугун. Легированный чугун отличается жаростойкостью и коррозионной стойкостью.

Применение: передельный чугун – для производства стали; литейный – для изготовления поршней, цилиндров, тормозных барабанов, шестерен, деталей автомобилей (задний мост, картер, ступицы и др.); легированный – для изготовления дверец мартеновских печей, колосников, деталей паровых котлов, печной арматуры, футерованных плит, газотурбинных установок.

Побочные продукты: шлак, колошниковый газ.

Утилизация побочных продуктов: шлак используют при производстве гравия, щебня, цемента, шлаковой ваты, колошниковый газ – для обогрева воздухонагревателей.

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ

Сырье: чугун, металлолом, оксиды железа.

Вспомогательные материалы: воздух, обогащенный кислородом, добавки (например, оксид кальция, ферромарганец).

Основной химический процесс: содержащиеся в жидком чугуне элемен-



ты (углерод, кремний, марганец, фосфор и сера) окисляются кислородом:

$$2C + O_2 \overset{t}{=} 2CO + 220 \text{ кДж}$$

$$Si + O_2 \overset{t}{=} SiO_2 + 911 \text{ кДж}$$

$$2Mn + O_2 \overset{t}{=} 2MnO + 770 \text{ кДж}$$

$$4P + 5O_2 \overset{t}{=} P_4O_{10} + 2984 \text{ кДж}$$

$$S + O_2 \overset{t}{=} SO_2 + 297 \text{ кДж}$$

$$2Fe + O_2 \overset{t}{=} 2FeO + 544 \text{ кДж}$$

Образовавшийся оксид железа (II) тоже принимает участие в окислении примесей:

$$C + FeO \overset{t}{=} Fe + CO$$

$$Si + 2FeO \overset{t}{=} 2Fe + SiO_2$$

$$Mn + FeO \overset{t}{=} Fe + MnO$$

$$2P + 5FeO \overset{t}{=} 5Fe + P_2O_5$$

Оксиды кремния и фосфора с известью образуют шлак:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$
$$3CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2$$

Побочные процессы: для удаления образующегося оксида железа (II) добавляют ферромарганец (так называемый раскислитель):

$$FeO + Mn = MnO + Fe$$

Оксид марганца (II) переходит в шлак:

$$MnO + SiO_2 = MnSiO_3$$

Особенности технологического процесса: 1) *кислородно-конверторный способ*. Окисление примесей проводят в специальных аппаратах – конверторах продуванием воздуха через расплавленный чугун (нижнее дутье) или кислорода над расплавом (верхнее дутье); 2) *мартеновский способ*. Примеси окисляют в мартеновских печах, пропуская предварительно нагретый в регенераторах воздух и топочные газы над расплавленным чугуном. Производство периодическое.

Основной продукт: сталь.

Состав: сплав железа, содержащий менее 2% C, 0,35% Si, 0,6% Mn, 0,06% S, 0,07% P, легирующие металлы (Co, Cr, Ni, W, Al и др.).



Свойства: высокая прочность, пластичность, свариваемость, жаростойкость, износостойкость.

Применение: конструкционные материалы, в строительстве, производстве труб для газо- и нефтепроводов, деталей машин и механизмов (оси, шестерни, пружины, коленчатые валы), аппаратов и деталей в химическом машиностроении.

Побочные продукты: шлак, отходящий газ.

Утилизация побочных продуктов: шлак, содержащий фосфор, используют в качестве минеральных удобрений.

Новейшим направлением в производстве стали является прямое восстановление железной руды водородом, природным или генераторным газом, минуя доменные процессы. При этом получают губчатое железо, состав которого в отличие от доменного чугуна очень близок к стали. Мартеновский способ в настоящее время также устарел. Гораздо более прогрессивными являются конверторный и электроплавильный. Происходит бурное развитие технологии непрерывной разливки стали благодаря ее исключительно высокой эффективности.

ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА

Сырье: боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Вспомогательные материалы: криолит $AlF_3 \cdot 3NaF$, угольные (или графитовые) электроды.

Основной химический процесс: при растворении оксида алюминия в криолите при 950 °С происходит диссоциация Al_2O_3:

$$Al_2O_3 = Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$

и электролиз:

на катоде

$$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al^{\circ}$$

на аноде

$$2AlO_3^{3-} - 6\bar{e} = Al_2O_3 + 3O$$

$$O + O = O_2$$

Графитовые аноды окисляются выделяющимся кислородом, поэтому их по мере сгорания автоматически заменяют другими.

Особенности технологического процесса: в электролизер периодически загружают шихту, плавление и электролитическое разложение оксида алюминия ведут непрерывно при разности потенциалов 4–5 В, расплавленный алюминий по мере накопления периодически перекачивают в вакуумный ковш (цвет. рис. III).

Основной продукт: алюминий.

Применение: основа легких сплавов, применяемых в авто- и самолетостроении, судо- и вагоностроении, моторо- и машиностроении и т.д., раскислитель стали, в алюмотермии (с. 147).

Побочный продукт: отходящий газ.



§ 97. ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

КОНТАКТНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Сырье: пирит FeS_2, самородная сера, серосодержащие газы – отходы цветной металлургии, воздух.

Вспомогательные материалы: серная кислота (98%), катализатор – оксид ванадия (V).

Основной химический процесс: пирит подвергают обжигу кислородом воздуха:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + 3310 \text{ кДж}$$

Обжиговый газ после тщательной очистки поступает в контактный аппарат, где в присутствии катализатора при 450 °С окисляется до оксида серы (VI):

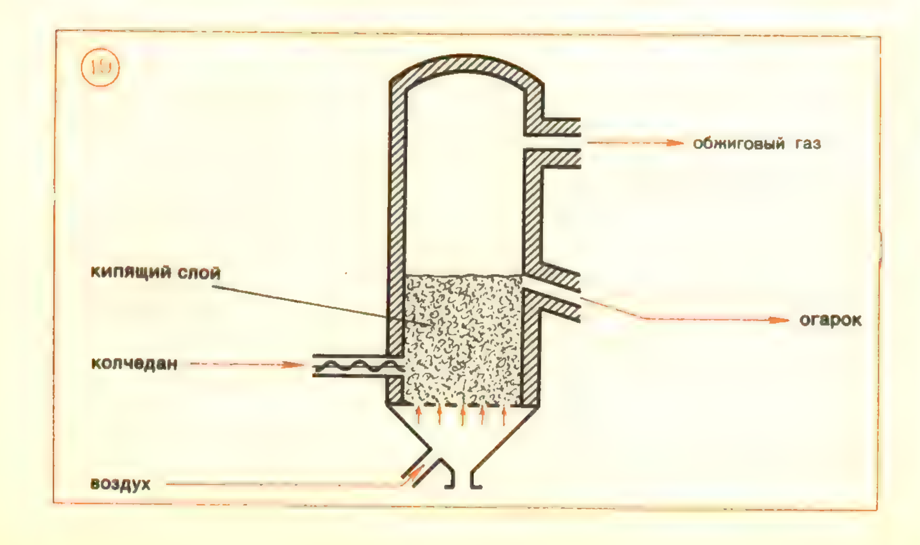
$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 197{,}8 \text{ кДж}$$

Оксид серы (VI) поглощают концентрированной серной кислотой. Образуется олеум, из которого можно приготовить серную кислоту любой концентрации.

Особенности технологического процесса: производство непрерывное, обжиг колчедана ведут в кипящем слое, продувая в печь воздух, нагретый отходящим обжиговым газом (19). Тщательно очищенный обжиговый газ перед поступлением в контактный аппарат нагревают за счет теплоты газов, выходящих из контактного аппарата (цвет. рис. IV). В поглотительных башнях оксид серы (VI) поглощают серной кислотой методом противотока.

Основной продукт: олеум.

Применение: важнейшие сферы применения серной кислоты показаны на цветном рисунке V.





СИНТЕЗ АММИАКА

Сырье: азотоводородная смесь.

Вспомогательный материал: катализатор (пористое железо).

Основной химический процесс: азотоводородную смесь получают парокислородной конверсией метана:

$$CH_4 + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO + 3H_2 - 207 \text{ кДж}$$
$$2CH_4 + O_2 \rightleftarrows 2CO + 4H_2 + 70 \text{ кДж}$$
$$CO + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 42 \text{ кДж}$$

Соотношение водяного пара, метана и воздуха ($^3/_4$ объема которого составляет азот) подбирают таким образом, чтобы после поглощения образующегося оксида углерода (IV) получалась азотоводородная смесь с соотношением азота и водорода 1:3.

Газы реагируют при 450–500 °С в присутствии катализатора под давлением $15 \cdot 10^6$ Па с образованием 10–20% аммиака:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92 \text{ кДж}$$

Особенности технологического процесса: направление движения азотоводородной смеси в колонне синтеза выбирают таким образом, чтобы максимально использовать теплоту реакции (см. направление потоков (20)). Образующийся аммиак (10–20%) отделяют сжижением, возвращая



непрореагировавшую азотоводородную смесь в колонну синтеза. Процесс непрерывный, циркуляционный.

Основной продукт: аммиак.

Применение: производство азотных удобрений, взрывчатых веществ, пластических масс и др.

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Сырье: аммиак, воздух.

Вспомогательные материалы: катализаторы (платинородиевые сетки), вода, концентрированная серная кислота.

Основной химический процесс: аммиак в смеси с воздухом окисляется при температуре 800 °С в присутствии катализатора до оксида азота (II):

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O_{(г)} + 907 \text{ кДж}$$

Окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV) происходит при обычной температуре:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 114 \text{ кДж}$$

Оксид азота (IV) при взаимодействии с кислородом и водой превращается в азотную кислоту:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4HNO_3 + 101 \text{ кДж}$$

Особенности технологического процесса: получение азотной кислоты (цвет. рис. VI) – производство непрерывное, воздушноаммиачная смесь поступает в контактный аппарат, где происходит окисление аммиака. Необходимая температура поддерживается за счет выделяемой теплоты. Газовую смесь, содержащую оксид азота (II), охлаждают в топке котла-утилизатора. Полученную смесь, содержащую оксид азота (IV), направляют в поглотительную башню, где по принципу противотока происходит смешивание воды и газовой смеси с образованием азотной кислоты (массовая доля не менее 60%). Более концентрированную азотную кислоту получают, добавляя концентрированную серную кислоту в качестве водоотнимающего средства.

Основной продукт: азотная кислота.

Применение: производство азотных удобрений, взрывчатых веществ и др.

§ 98. ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

ПРОИЗВОДСТВО ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА

Сырье: апатитовый концентрат или фосфоритная мука (с. 125), раствор 75%-ной серной кислоты.

Вспомогательные материалы: вода.

Основной химический процесс:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

Побочный химический процесс: находящиеся в фосфатном сырье



примеси – фторид кальция и оксид кремния (IV) – в присутствии серной кислоты вступают в следующие реакции:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$
$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$$
$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

Особенности технологического процесса: фосфатное сырье и разбавленная водой до 68% серная кислота поступают в смеситель, образующаяся пульпа передается в суперфосфатную камеру непрерывного действия (цвет. рис. VII), где происходит образование суперфосфата (схватывание и затвердевание пульпы). Далее измельченный специальным устройством суперфосфат транспортером передается в отделение дообработки – склад, в котором равномерно распределяется разбрызгивателем. Для предотвращения слеживаемости суперфосфат гранулируют. Процесс непрерывный.

Основной продукт: простой суперфосфат (смесь $Ca(H_2PO_4)_2$ и $CaSO_4$).

Побочный продукт: газы, содержащие SiF_4 и пары H_2SiF_6.

Применение: самое распространенное минеральное удобрение, выпускаемое в наибольших количествах. Отходящие газы используют для производства кремнефторида натрия и белой сажи.

В производстве двойного суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$ используют аналогичную аппаратуру, обрабатывая фосфатное сырье 70–80%-ной фосфорной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

ПРОИЗВОДСТВО АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Сырье: аммиак, 60%-ный раствор азотной кислоты.

Основной химический процесс: нейтрализация раствора азотной кислоты аммиаком сопровождается сильным экзотермическим эффектом:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 + 148 \text{ кДж}$$

Особенности технологического процесса: предварительно нагретые аммиак и раствор азотной кислоты быстро взаимодействуют в реакторе под давлением 0,4 ГПа. Полученная эмульсия разделяется в сепараторе (цвет. рис. VIII); плав, содержащий 97–98% NH_4NO_3, подается на гранулирование. Процесс непрерывный.

Основной продукт: нитрат аммония.

§ 99. ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВА

КОКСОВАНИЕ УГЛЯ

Сырье: коксующиеся угли.

Вспомогательные материалы: воздух, горючий газ.

Основной химический процесс: нагревание угля без доступа воздуха до 900–1050 °С приводит к его термическому разложению с образованием летучих продуктов (каменноугольная смола, аммиачная вода и коксовый газ) и твердого остатка – кокса.



Особенности технологического процесса: в коксовую печь (цвет. рис. IX), состоящую из камер, загружают уголь и в каналах отопительных простенков зажигают газ. Коксование угля – периодический процесс.

Основные продукты: кокс – 96–98% углерода; коксовый газ – 60% водорода, 25% метана, 7% оксида углерода (II) и др.

Побочные продукты: каменноугольная смола (бензол, толуол), аммиак (из коксового газа) и др.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ

Сырье: нефть.

Особенности технологического процесса: предварительно очищенную нефть подвергают атмосферной (или вакуумной) перегонке на фракции с определенными интервалами температур кипения (цвет. рис. X) в ректификационных колоннах непрерывного действия.

Основные продукты: легкий и тяжелый бензин, керосин, газойль, смазочные масла, мазут, гудрон.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ КАТАЛИТИЧЕСКИМ КРЕКИНГОМ

Сырье: высококипящие нефтяные фракции (керосин, газойль и др.).

Вспомогательные материалы: катализаторы (модифицированные алюмосиликаты).

21



Основной химический процесс: при температуре 500–600 °C и давлении $5 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^5$ Па молекулы углеводородов расщепляются на более мелкие молекулы, каталитический крекинг сопровождается реакциями ароматизации, изомеризации, алкилирования.

Особенности технологического процесса: нагретое в теплообменнике сырье поступает в реактор, смешиваясь с катализатором. Пары продуктов крекинга отделяются от катализатора и поступают в ректификационную колонну непрерывного действия (21).

Продукты: смесь низкокипящих углеводородов (топливо, сырье для нефтехимии).

§ 100. СИЛИКАТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛА

Сырье: кварцевый песок SiO_2, известняк $CaCO_3$ и сода Na_2CO_3.

Основной химический процесс: при расплавлении смеси оксида кремния (IV), карбонатов кальция и натрия при 900 °C происходит образование силикатов:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Избыток оксида кремния (IV) растворяется при 1200–1500 °C в расплавленных силикатах.

Особенности технологического процесса: стекло варят в ванных печах непрерывного действия, расплавление шихты производят сжиганием горючих газов или с помощью электрической энергии. Предварительное подогревание горючих газов осуществляют в регенераторах, используя теплоту продуктов горения.

Основной продукт: стекло. При замене оксидов натрия и кальция на оксиды калия и свинца получают хрусталь.

ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА

Сырье: глина $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, известняк $CaCO_3$.

Основной химический процесс: спекание при 1200–1300 °C смеси глины с известняком приводит к образованию силикатов и алюминатов кальция:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \overset{t}{=} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$$

$$CaCO_3 \overset{t}{=} CaO + CO_2\uparrow$$

$$CaO + SiO_2 \overset{t}{=} CaSiO_3$$

$$3CaO + Al_2O_3 \overset{t}{=} 3CaO \cdot Al_2O_3$$

При смешивании с водой происходит постепенная гидратация:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$



Образующиеся кристаллогидраты нерастворимы в воде.

Особенности технологического процесса: размельченную в воде шихту непрерывно подают во вращающуюся печь и нагревают движущимися противоточно раскаленными топочными газами.

Основной продукт: клинкер. Цемент готовят, смешивая размельченный клинкер с водой.

§ 101. ПРОИЗВОДСТВО ВАЖНЕЙШИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТИЛЕНА

Сырье: природный газ.

Основной химический процесс: метан пропускают через вольтову дугу между металлическими электродами (электрокрекинг) при 1500 °С:

$$2CH_4 = CH \equiv CH + 3H_2$$

Особенности технологического процесса: природный газ нагревают пламенем электрической дуги в специальных печах (цвет. рис. XI), пребывание газа в зоне высоких температур должно быть кратковременным, после чего газ быстро охлаждают (закалка).

Основной продукт: ацетилен.

Побочные продукты: водород и метан, которые применяют для получения азотоводородной смеси в синтезе аммиака.

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА (МЕТИЛОВОГО СПИРТА)

Сырье: синтез-газ – смесь оксида углерода (II) с водородом (1:2).

Вспомогательные материалы: катализаторы (оксиды хрома (III) и цинка).

Основной химический процесс: синтез-газ при температуре 380–420 °С и давлении $25 \cdot 10^6$ Па превращается каталитически в метанол:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + Q$$

Особенности технологического процесса: при прохождении газовой смеси через слой катализатора образуется 10–15% метанола, который конденсируют, а непрореагировавшую смесь смешивают со свежей порцией синтез-газа и после нагревания снова направляют в слой катализатора (циркуляция). Общий выход 85%.

Основной продукт: метанол.

Условия проведения синтеза метанола и аммиака при среднем давлении сходны, а сырье (природный газ) общее для обоих процессов. Поэтому чаще всего производства метанола и аммиака объединяют (азотно-туковые заводы).



ПРОИЗВОДСТВО ЭТАНОЛА (ЭТИЛОВОГО СПИРТА)

Метод спиртового брожения

Сырье: крахмал, целлюлоза, сахар, фруктовые соки или отработанные щелока целлюлозных производств.

Вспомогательные материалы: дрожжевые ферменты, вода.

Основной химический процесс: сырье превращают сначала в сбраживаемые сахара. Затем сахаросодержащие растворы с добавлением дрожжей сбраживают при температуре 25 °C в бродильных котлах в течение нескольких дней:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Из полученного таким образом раствора отгоняют чистый этанол.

Основной продукт: этанол.

Побочные продукты: дрожжи, оксид углерода (IV), более высокомолекулярные спирты.

Метод гидратации этилена

Сырье: этилен, вода.

Вспомогательные материалы: катализаторы (серная и фосфорная кислоты).

Основной химический процесс: присоединение воды к этилену (гидратация) при 280–300 °C и давлении $7 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^6$ Па:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3CH_2OH$$

Особенности технологического процесса: выход этилового спирта после прохождения этилена через контактный аппарат с катализатором составляет 5%, поэтому этанол отделяют, а непрореагировавший этилен повторно вводят в контактный аппарат (принцип циркуляции). Нагретые продукты реакции поступают в теплообменник, где охлаждаются и отдают теплоту этилену, поступающему на гидратацию. Этанол из водного раствора выделяют в ректификационной колонне.

Основной продукт: этанол (этиловый спирт).

ПРОИЗВОДСТВО УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Сырье: этанолсодержащие жидкости (вино, забродившие соки), кислород из воздуха.

Вспомогательный материал: ферменты бактерий, способствующих уксуснокислому брожению.

Основной химический процесс: этанол биокаталитически окисляется до уксусной кислоты:

$$CH_3CH_2OH + O_2 = CH_3COOH + H_2O$$

Основной продукт: столовый уксус.

Синтетическую уксусную кислоту для технических целей получают окислением бутана:

$$2CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5O_2 = 4CH_3COOH + 2H_2O$$

СУЛЬФИДНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сырье: древесина, гидросульфит кальция $Ca(HSO_3)_2$.

Вспомогательный материал: вода.

Основной химический процесс: измельченную древесину с раствором гидросульфита кальция нагревают в автоклавах при температуре 150 °C и давлении $5 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$ Па. Полученную массу отделяют от раствора, очищают, отбеливают и обезвоживают.

Основной продукт: целлюлоза.

Побочный продукт: отработанный сульфитный щелок.

§ 102. ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Сырье: этилен (степень чистоты 99,8%).

Вспомогательные материалы: бензин ($t_{кип}$ – 75 – 95 °C) в качестве растворителя, катализаторы $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$, метиловый спирт.

Основной химический процесс: этилен в присутствии катализатора при температуре 60–80 °C и давлении $2 \cdot 10^5$ Па полимеризуется:

$$nCH_2 = CH_2 = (-CH_2-CH_2-)_n$$

Прямой синтез триэтиллалюминия осуществляют из алюминия, этилена и водорода в среде готового продукта $Al(C_2H_5)_3$ при 130 °C и $6 \cdot 10^6$ Па:

$$2Al + 3H_2 + 6C_2H_4 = 2Al(C_2H_5)_3$$

Особенности технологического процесса: в реактор непрерывно поступает суспензия катализатора в бензине и этилен. Малорастворимый в бензине полимер отфильтровывают, катализатор удаляют отмывкой метиловым спиртом. Бензин и непрореагировавший этилен возвращают после очистки в реактор (принцип циркуляции). Выход продукта 85–98%.

Основной продукт: полиэтилен со средней относительной молекулярной массой 70 000–350 000, степенью кристалличности 80–90%, плотностью 0,94–0,96 г/см^3.

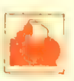
Аналогично полиэтилену низкого давления из пропилена, растворенного в бензине (60–70 °C, $6 \cdot 10^5 - 10 \cdot 10^5$ Па) в присутствии 0,3% катализатора ($Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$), получают *изотактический полипропилен*. Благодаря высокой степени кристалличности он превосходит по своим свойствам полиэтилен.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И ПЛАСТМАСС (ФЕНОПЛАСТОВ)

Сырье: фенол, формалин (40%-ный раствор формальдегида в воде).

Вспомогательные материалы: катализаторы – соляная кислота и 20–25%-ный раствор аммиака.

Основной химический процесс: при взаимодействии 7 моль фенола и



8 моль формальдегида в присутствии соляной кислоты получают *термопластичные новолачные смолы* (полимер линейного строения).

При небольшом избытке формальдегида (на 6 моль фенола берут 7 моль формальдегида) с применением в качестве катализатора аммиачной воды поликонденсация протекает с образованием *резольной термореактивной смолы*, способной при нагревании образовывать трехмерную структуру.

Особенности технологического процесса: производство периодическое. Сырье загружают в реактор, снабженный мешалкой и рубашкой для регулирования температуры реакционной смеси. Удаление воды производят в вакууме (для резольной смолы) или при атмосферном давлении (для новолачных смол). Готовую смолу выдавливают из реактора сжатым воздухом (цвет. рис. XII).

Основные продукты: новолачная смола, резольная смола.

Для получения фенопластов спиртовым раствором (лаком) или водной эмульсией фенолформальдегидной смолы пропитывают ткань, стекловолокно, фанеру или древесные стружки и прессуют при 150–170 °С и $7 \cdot 10^6 - 15 \cdot 10^6$ Па. Таким образом получают соответственно *текстолит, стеклотекстолит, гетинакс, древеснослоистые пластики.*

Из смеси резольной смолы с асбестом или графитом в качестве наполнителей получают *фаолит* – материал, обладающий высокой химической стойкостью к действию большинства кислот и органических растворителей.

Композиционные материалы на основе фенолформальдегидных смол впервые были получены еще в начале нашего века и до сих пор не потеряли своего значения; их производство является в настоящее время одним из наиболее многотоннажных.

ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА И РЕЗИН

Дивинилстирольный каучук

Сырье: бутадиен $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, стирол $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$.

Вспомогательные материалы: гидроперекись изопропилбензола

$$(CH_3)_2C\begin{matrix} \diagup OOH \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$$

(инициатор сополимеризации), вода, додецилмеркаптан $C_{12}H_{25}SH$ (регулятор роста цепи).

Основной химический процесс: водная эмульсия бутадиена (70%) и стирола (30%) в присутствии инициатора при 5 °С и $1 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5$ Па сополимеризуется.

Особенности технологического процесса: эмульсионную сополимеризацию проводят в батарее, состоящей из двенадцати последовательно соединенных полимеризаторов (22). Это автоклавы, снабженные мешалками и водяными рубашками для регулирования температуры. Реакционная смесь последовательно перетекает из одного аппарата в другой, степень превращения мономеров в сополимер составляет 60–70%. Процесс непрерывный.

Основной продукт: каучук.



инициатор или регулятор
4
водная эмульсия мономеров
в следующий полимеризатор
рубашка для охлаждения
автоклав
мешалка
рассол — 20°С

22

Изопреновый каучук

Сырье: 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен).

Вспомогательные материалы: растворитель – изопентан, катализатор – триизобутилалюминий и хлорид титана (IV).

Основной химический процесс: изопрен в растворе изопентана в присутствии катализатора при 30 °С полимеризуется.

Особенности технологического процесса: в растворитель, содержащий катализатор, вводят изопрен и смесь пропускают через батарею полимеризаторов. Готовый раствор полимера промывают для отделения катализатора и высаживают в горячую воду. Это непрерывный процесс.

Основной продукт: стереорегулярный каучук, содержащий 95–98% *цис*-формы.

Получение резин

Сырье: каучук.

Вспомогательные материалы: вулканизаторы (сера), наполнители (сажа, «белая сажа» – коллоидная кремниевая кислота), красители, пластификаторы и другие ингредиенты.

Основной химический процесс: смесь каучука, сажи, серы и других компонентов подвергают термической обработке при 130–160 °С, при этом происходит сшивание макромолекул атомами серы.



Особенности технологического процесса: получение однородной резиновой смеси осуществляют в специальных аппаратах - резиносмесителях тщательным растиранием между валами.

ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Получение ацетатного волокна

Сырье: целлюлоза.

Вспомогательные материалы: уксусный ангидрид, уксусная кислота, катализатор, вода, ацетон.

Основной химический процесс: целлюлозу ацетилируют уксусным ангидридом в среде уксусной кислоты при температуре 35 °С:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\text{триацетилцеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n} + 3nCH_3COOH$$

Особенности технологического процесса: прядильный раствор получают растворением ацетилцеллюлозы в ацетоне, волокно формуют сухим способом, продавливая прядильный раствор через фильеры и удаляя растворитель током теплого воздуха.

Основной продукт: ацетатное волокно.

Получение капрона

Сырье: капролактам.

Вспомогательный материал: вода.

Основной химический процесс: полимер получают ступенчатой полимеризацией капролактама в присутствии активатора – воды:

$$nH_2C\begin{cases} CH_2-CH_2-CO \\ \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-NH \end{cases} \rightarrow (-NH-(CH_2)_5-CO-)_n$$

Особенности технологического производства: непрерывную полимеризацию ведут при атмосферном давлении за 18 - 24 ч в вертикальном реакторе. Реакционная смесь медленно опускается, затем поступает в камеру, где удаляются низкомолекулярные фракции, а расплавленный полимер отправляют на формование волокна в прядильные машины.

Основной продукт: капрон.

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Научно-техническая революция и связанный с нею интенсивный рост химического производства вызвали различные негативные изменения в окружающей среде: отравление и загрязнение пресных вод, загрязнение Мирового океана, загрязнение земной атмосферы, нарушение земного покрова Земли, опустошение недр, уничтожение почвы – плодородного

слоя Земли, истребление животных и птиц вплоть до полного исчезновения многих биологических видов.

Сложившееся мнение, что основной вред окружающей среде наносят химические производства, статистика отвергает. Например, ежегодно в атмосферу выбрасывается 100 млн. т оксида серы (IV). Более половины этого количества приходится на долю теплоэлектростанций, четвертая часть – на долю цветной металлургии и лишь несколько процентов – на долю черной металлургии и основной химической промышленности. То же самое можно сказать о выбросах оксидов азота и оксида углерода (IV), твердых пылеобразных выбросах и канцерогенных твердых микроэлементах. Химическая промышленность наряду с нефтехимией в действительности ответственна за появление в атмосфере аммиака, сероводорода, хлоридов и фторидов, формальдегида, нафталина, стирола, толуола, метанола, азотной, фосфорной, уксусной и синильной кислот.

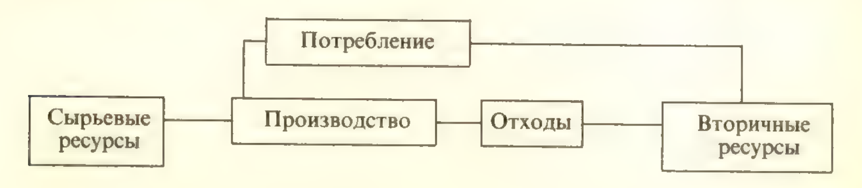
Разумеется, говоря о вреде химической промышленности для окружающей среды, следует иметь в виду не только функционирующее химическое производство, но и целевые химические продукты. Например, синтетические полимеры в отличие от природных не разлагаются ферментами, и в этом смысле они биологически неуничтожаемы. То же самое можно сказать о любых синтетических материалах, которые после употребления сжигают, тем самым увеличивая загрязнение воздуха. Учитывая, что доля полимеров быстро растет в ассортименте химической промылешнности, проблема их утилизации после использования в виде конкретных изделий становится все более актуальной.

Как же используются отходы химической промышленности? В настоящее время из 780 видов отходов, образующихся в химической промышленности, полностью или частично применяются только 250, а стоимость сырья, теряемого в виде неиспользуемых отходов, оценивается астрономической цифрой – 100 млрд. руб. в год.

Действительный и потенциальный вред, наносимый окружающей среде и человеку быстро развивающимися производствами, которые используют химический передел, вызвал серьезные опасения.

Основные мероприятия нашего государства по охране окружающей среды предусматривают: 1) комлексное использование сырья и разработку безотходной технологии; 2) создание систем оборотного и повторного использования воды, включая внедрение на промышленных предприятиях бессточных систем водоиспользования; 3) конструирование высокоэффективных очистных сооружений.

Под *безотходной технологией* понимается такой способ производства, при котором рационально используются все компоненты сырья и энергии в цикле:



Малоотходная технология является промежуточной при организации безотходного производства. Под *малоотходным производством* понима-



ют такое производство (или совокупность производств), в результате функционирования которого вредное воздействие на окружающую среду не превышает санитарного уровня.

Рассмотрим направления создания малоотходных и безотходных производств на примере крупнотоннажного производства аммиака. При синтезе аммиака бывают следующие выбросы (цвет. рис. XIII):

1. Жидкие стоки, состоящие из конденсата, продуктов продувки системы охлаждения и промывки растворов.

2. Газовые выбросы, содержащие аммиак, углекислый газ и др.

3. Невосполнимые потери энергии в системах воздушного и водяного охлаждения, которые сами по себе не оказывают заметного влияния на окружающую среду, но увеличивают тепловые потери.

В замкнутых системах производства аммиака промышленные выбросы уменьшаются. Ранее на стадии синтеза аммиака для предотвращения накопления инертных газов прибегали к продувке и частичному сбросу в атмосферу циркуляционного газа. В настоящее время этот газ после отделения аммиака используют как сырье или топливо на стадиях производства водородсодержащего газа.

Наиболее благоприятные возможности для организации малоотходных и безотходных химических производств существуют в территориально-производственных комплексах.

Как уже отмечалось ранее, отходы химических производств, являющиеся источником загрязнения окружающей среды, значительно уступают в этом смысле энергетике, черной и цветной металлургии, горнодобывающей промышленности и транспорту. Поэтому перед химией стоит проблема изыскать эффективные методы обезвреживания и использования не только отходов собственно химической промышленности, но и многих промышленных и бытовых отходов. И эта актуальная задача уже решается для всех сфер окружающей среды, включая атмосферу, природные воды и почву.

Характеристикой качества газообразных отходов и промышленных сточных вод является предельно допустимая концентрация (ПДК), определяющая содержание загрязняющих примесей в миллиграммах на 1 $м^3$ воздуха или на 1 л воды, которое не вызывает заболеваний или отклонений в состоянии здоровья работающих на химических предприятиях или живущих в близлежащей местности. ПДК различают по длительности воздействия на окружающих: восьмичасовое воздействие на работающих в течение всего рабочего стажа – ПДК рабочей зоны ($ПДК_{р.з}$), среднесуточное и максимально разовое воздействия на окружающих ($ПДК_{с.с.}$ и $ПДК_{м.р.}$) и др. Капитальные затраты на очистные сооружения в зависимости от природы и концентрации загрязнений составляют от 2 до 60% всех затрат на сооружение объекта. Методы обезвреживания газовых выбросов и сточных вод чрезвычайно многообразны, и их выбор определяется степенью загрязненности.

В настоящее время большое значение приобретает биохимический способ очистки сточных вод.

После отстойников сточные воды пропускают в аэрационную камеру, где через воду продувают воздух. Аэрация приводит к быстрому росту аэробных бактерий, которые питаются органическими примесями в воде. Бактерии образуют массу, называемую активным илом. Этот ил оседает в отстойниках, а очищенная вода сливается обычно после дополнительного хлорирования. Степень очистки достигает 90%.

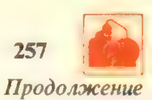


Таблица 45. **Обезвреживание газообразных отходов**

Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/м³			Способ очистки	Степень очистки, %
	$ПДК_{р.з}$	$ПДК_{м.р}$	$ПДК_{с.с}$		
Азота (IV) оксид	9	0,035	0,085	Абсорбция 75–90%-ной серной кислотой в пенных аппаратах	80
				Каталитическое окисление	95
				Адсорбция на угле	99
Азотная кислота	2	0,4	0,15	Центрифугирование	90
Апатит	6	–	–	Абсорбция в пенных аппаратах	98,5
Ацетон	200	0,35	0,35	Каталитическое окисление на медно-хромовом катализаторе	80–100
Бензол	5	1,5	0,1	Каталитическое окисление	85–100
Метиловый спирт	5	1	0,5	Каталитическое окисление	100
Серная кислота	1	0,3	0,1	Центрифугирование	95
Сероводород	10	0,008	0,008	Абсорбция раствором моноэтаноламина	99,5
Серы (IV) оксид	10	5	0,05	Адсорбция гидроксидами щелочных металлов	80
Углерода (IV) оксид	9000	-		Абсорбция водой в скрубберах	99
Углерода (II) оксид	20	5	3	Абсорбция медно-аммиачным ацетон-карбонатным раствором	99,9
				Отмывка жидким азотом (вымораживание)	99,9
Сажа	3,5	0,15	0,05	Фильтрование через бумажный фильтр	96
Фенол	0,3	0,01	0,003	Каталитическое окисление	100
Формальдегид	0,5	0,035	0,012	Абсорбция 30%-ным раствором уротропина	70
Цемент	6	0,3	0,1	Улавливание в инерционном пылеуловителе	90

Таблица 46. **Обезвреживание сточных вод**

Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/л	Способ очистки	Степень очистки, %
Ароматические органические соединения	–	Адсорбция на угольных фильтрах	
Ацетон	0,1	Биохимическое окисление	



Продолжение

Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/л	Способ очистки	Степень очистки, %
Грубодисперсные примеси	10–15	Отстаивание	70
Железа (III) гидроксид	10	Фильтрование через слой вспомогательных материалов	99
Железа (II) соли	0,5	Хлорирование	99
Марганца (II) соли	1	«	99,9
Масла	0,3	Отстаивание	65–95
Минеральные соли ($NaCl$, K_2SO_4 и др.)	1000	Сорбция на анионитах	99,9
Нефть	0,1	Фильтрование через песок	50–90
		Улавливание в нефтеловушках	99,9
		Биохимическое окисление	53
Сероводород		Отдувка воздухом из воды	80
Фенол	0,001	Экстракция	
		Озонирование	
		Биохимическое окисление	
Формальдегид	0,5	« «	100

ХИМИЧЕСКИЕ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Химические специальности чрезвычайно разнообразны. Чтобы овладеть химической профессией, необходимо пройти специальную подготовку. Например, одно рабочее место аппаратчика контактирования в производстве серной кислоты оснащено 19 регистрирующими приборами, 16 устройствами автоматического регулирования. Замер температуры газов при помощи термопар проводят в 234 точках, для анализа газов применяют 4 газоанализатора. Регулирование процесса проводят при помощи 55 газовых задвижек с ручным и механическим приводом.

Квалифицированных рабочих химической промышленности готовят в **училищах профессионально-технического образования**. В средние профессионально-технические училища могут поступить юноши и девушки, окончившие неполную среднюю общеобразовательную школу. За 3 года обучения они получают не только химическую профессию, но и среднее образование. В эти училища принимают и молодежь, имеющую среднее образование, химическую специальность они приобретают за 1–1,5 года обучения. Большинство профессионально-технических училищ организовано на базе крупных промышленных предприятий.

Существует более 80 наименований рабочих профессий химических производств. Основное место среди них занимает *аппаратчик*, обслуживающий тот или иной технологический процесс. Каждый из них должен знать: 1) технологическую схему производства, продукт, устройство, принцип работы и правила эксплуатации основного оборудования, контрольно-измерительных приборов; 2) физико-химические и технологические свойства сырья, полуфабрикатов, продуктов, а также топлива, смазочных и других вспомогательных материалов; 3) физико-химические основы и сущность технологического процесса на обслуживаемом участке, нормальный технологический режим и правила регулирования процесса; 4) методику анализов, необходимых для контроля данного процесса.

Основное содержание работы аппаратчика – это контроль и регулирование технологических процессов при помощи пультов управления или вручную, когда аппаратура автоматического управления выходит из строя. Процессы, совершающиеся в аппаратах, очень чувствительны к колебаниям температуры, давлению, силе тока, реакции среды. Аппаратчик сам не производит ни загрузки, ни выгрузки, ни транспортировки реакционной массы. Бóльшую часть дня он наблюдает за показаниями контрольно-измерительных приборов. Если процесс идет нормально, то работа ограничивается просто наблюдением и фиксацией показателей в протоколах производства. Когда же показания приборов свидетельствуют об отклонениях, то в зависимости от правил, предусмотренных распорядком производства, аппаратчик или непосредственно сам принимает меры по исправлению нарушений, или одновременно с выявлением причин нарушения привлекает мастера цеха к нормализации процесса (производится регулировка, переход на ручное управление и отдаются соответствующие распоряжения персоналу, обслуживающему аппараты, и т. д.). *Управление технологическим процессом* – это активный, целенап-



равленный психологический процесс, требующий большого напряжения от рабочего. Необходимы устойчивое и распределенное внимание, быстрая реакция, эмоциональная устойчивость, наблюдательность, способность сохранять в памяти многочисленные данные, готовность быстро и правильно оценить любую производственную обстановку и немедленно приступить к выполнению действия в случае неожиданного возникновения аварийного сигнала. Поэтому операторы крупнейших аппаратов по синтезу аммиака проходят психологическую подготовку по программе космонавтов.

Среднее специальное химическое образование учащиеся могут получить в средних специальных учебных заведениях на базе девяти классов (продолжительность обучения, как правило, 3 года 8 месяцев) и на базе одиннадцати классов (продолжительность обучения – 2 года 8 месяцев). Приобретаемые квалификации по специальностям: *техник-механик* (химическое, компрессорное и холодильное машиностроение, оборудование химических и нефтеперерабатывающих заводов, оборудование коксохимических заводов); *техник-электромеханик* (эксплуатация автоматических устройств химических производств); *техник-технолог* (химическая технология нефти и газа, технология коксохимического производства, технология стекла и изделий из него, технология электрохимических производств, технология электродов и электроугольных производств, электрохимические покрытия, технология огнеупорных материалов, технология органического синтеза, технология органических красителей и промежуточных продуктов, парфюмерно-синтетическое производство, химическая технология синтетических смол и пластических масс, технология лаков и красок, технология резин, технология синтетического каучука, технология химических реактивов и особо чистых веществ, технология химических волокон, технология неорганических веществ и минеральных удобрений и др.); *техник-химик* (аналитическая химия, нефтепромысловая химия); *техник-плановик* (планирование на предприятиях химической промышленности). Срок обучения этим специальностям после IX класса – 2 года 11 месяцев, после XI класса – 1 год 10 месяцев.

Специалисты со средним техническим образоваием, особенно в сфере производства, обязаны глубоко разбираться не только в работе отдельных аппаратов, но и в особенностях всего технологического процесса, четко представлять взаимосвязь аппаратов, знать технологию установки или цеха. Они обязаны обеспечивать нормальный ритм работы какого-либо производственного участка, не допускать аварийных ситуаций.

Высшее химическое образование можно получить, окончив высшее учебное заведение (химико-технологический институт, химический факультет университета или педагогического института). Высшее химическое образование может получить любой человек, имеющий среднее образование и успешно выдержавший приемные конкурсные экзамены. Срок обучения для приобретения химической специальности в большинстве высших учебных заведений составляет 5 лет. Окончившим высшее учебное заведение присваиваются следующие квалификации: *инженер-промтеплоэнергетик* (промышленная теплоэнергетика); *инженер-механик* (машины и аппараты химических производств); *инженер по автоматизации химико-технологических процессов* (автоматизация и комплексная механизация химико-технологических процессов); *инженер-химик-технолог* (химическая технология переработки нефти и газа,

10*



химическая технология твердого топлива, технология неорганических веществ, химическая технология редких и рассеянных элементов, технология электрохимических производств, химическая технология вяжущих материалов, технология основного органического и нефтехимического синтеза, химическая технология органических красителей и промежуточных продуктов, химическая технология биологически активных соединений, химическая технология пластических масс, химическая технология лаков, красок и лакокрасочных покрытий, технология резин, технология кинофотоматериалов, химическая технология электровакуумных материалов, технология изотопов и особо чистых веществ, радиационная химия, технология переработки пластических масс, химическая технология керамики и огнеупоров, химическая технология стекла и ситаллов, технология электротермических производств, технология химических волокон, основные процессы химических производств и химическая кибернетика, основные процессы и аппараты химической технологии, кибернетика химической промышленности и др.); *инженер-экономист* (экономика и организация химической промышленности); *инженер-экономист по организации управления* (организация управления производством в химической промышленности); *химик* (неорганическая, аналитическая и органическая химия, физическая химия, химия высокомолекулярных соединений, радиохимия, химия природных соединений, химия твердого тела и полупроводников и др.).

Квалификацию *химика* или часто *химика-исследователя* присваивают окончившим химические факультеты университетов (с правом преподавания в высших и средних учебных заведениях).

Педагогическим профессиям химического профиля присвоены следующие квалификации: *учитель химии* (по специальности химия); *учитель химии и биологии* (по специальности химия с дополнительной специальностью биология); *учитель химии на иностранном языке* (по специальности химия для школ с иностранным языком обучения).

Уже из одного перечня видно, как разнообразна специализация химических профессий. Одной из важнейших и ведущих профессий является профессия инженера-химика-технолога. *Инженер-химик-технолог* – это уже руководитель производства. Он должен глубоко и всесторонне разбираться не только в химии и технологии руководимого им участка, но и видеть перспективу, постоянно совершенствовать и модернизировать процесс.

Чрезвычайно интересна профессия *химика-исследователя*, предназначенная для работы в лабораториях научно-исследовательских учреждений химического профиля, а также в научно-исследовательских институтах и заводских лабораториях, в которых решаются физические, биологические, медицинские, сельскохозяйственные, технические и другие проблемы.

Таким образом, мир химических специальностей чрезвычайно разнообразен. Приобрести опыт и высокую квалификацию можно постепенно, овладевая мастерством от аппаратчика и химика-лаборанта до инженера-технолога и химика-исследователя.

Для специалистов, склонных к научной работе, существует *аспирантура* – основная форма подготовки научных и научно-педагогических кадров при вузах и научно-исследовательских институтах. Срок обучения в аспирантуре с отрывом от производства – 3 года, без отрыва от производства – 4 года. Окончившим ее и защитившим диссертацию



присуждается *ученая степень кандидата химических или технических наук* (для большинства специальностей). Диссертация на звание кандидата химических наук является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи, имеющее существенное значение для химии или химической технологии.

Высшей номенклатурой химических специальностей научных работников является *ученая степень доктора химических наук*, присваиваемая лицам, защитившим докторскую диссертацию. В диссертации на звание доктора химических наук сформулировано новое научное направление в определенной области химии или решена крупная научная проблема, имеющая народнохозяйственное значение.

ХИМИЯ В ПОВСЕДНЕВНОЙ ЖИЗНИ

Учитывая, что многие вопросы, связанные с получением, применением и свойствами химических продуктов, были уже рассмотрены в данной книге, в этом разделе будут даны рекомендации по использованию препаратов бытовой химии и приведены краткие характеристики важнейших синтетических медицинских препаратов.

ПРЕДМЕТЫ БЫТОВОЙ ХИМИИ

В настоящее время в мире производится ежегодно около 30 млн. т товаров бытовой химии, а к концу нашего столетия эта цифра возрастет в 4–5 раз.

Предметы бытовой химии классифицируют по назначению, химическому составу (следовательно, и по степени опасности при неумелом использовании), агрегатному состоянию, способу применения и т. д.

Классификация предметов бытовой химии по назначению насчитывает около 16 групп, например: моющие, чистящие, дезинфицирующие средства, средства для ухода за мебелью и полом, для борьбы с бытовыми насекомыми и защиты растений, средства для отбеливания и подсинивания, клеи и т. д.

К синтетическим моющим средствам (СМС) универсального действия относят стиральные порошки «Кристалл», «Лотос», «Нептун», «Лоск», «Бриз», «Сумгаит», «Астра», для стирки шерстяных, шелковых и синтетических тканей – «Экстра», «Славянка», «Новость», для стирки хлопчатобумажных и льняных тканей – «Планета», «Ока», «Био-С», «Триалон» и др.

В основной состав современных моющих средств входят 10–15% поверхностно-активных веществ (ПАВ), 20–50% комплексообразователей, 10–30% отбеливателей и различные добавки, улучшающие потребительские свойства (например, оптические отбеливатели, ферменты и др.). Моющее действие ПАВ (натриевых солей алкилсульфоновых RSO_3Na и алкилсерных кислот $ROSO_3Na$ с алифатическими радикалами R, содержащими от 10 до 14 атомов углерода) объясняется их способностью связывать частицы грязи жирового происхождения с водой. Гидрофобные углеводородные радикалы ПАВ легко совмещаются с гидрофобными частичками грязи, а гидрофильные участки молекул SO_3^- ориентируются в противоположном направлении и сольватируются молекулами воды. Агрегированные таким образом частицы легко удаляются водой с



поверхности ткани. Комплексообразователи (полифосфаты натрия) снижают жесткость воды и одновременно усиливают действие ПАВ.

Чистящее средство «Самоблеск», восковые мастики «Вици», «Зеркальная», «Светлая», водные мастики «Паркет», «Янтарь», водноэмульсионные типа «Эмульсионная» помогут поддерживать в хорошем состоянии полы, средства «Полироль», «Комфорт» – мебель. Для чистки ковров и ковровых дорожек выпускают средства «Умка», «Золушка-М», «Ворс». Чистота помещений общего пользования легко обеспечивается регулярным применением порошкообразных чистящих препаратов «Пемоксоль», «Чистоль», пастами «Парма», «Скайдра», «Универсальная». В рецептуру чистящих средств, как правило, входят синтетические моющие средства, различные абразивы и нередко растворители.

Чтобы самим уметь приклеить обои, продлить жизнь лыж и красивой вазы, заделать течь в аквариуме или подремонтировать мебель, можно и нужно широко использовать клеи. Сейчас в продажу поступает около 50 наименований клеев. Рецептура их сложна, а по-настоящему универсальных клеев вообще не существует. Поэтому условились считать универсальными такие клеи, которые могут склеивать несколько различных материалов, например «Момент». Школьникам очень часто приходится склеивать бумаги, для чего рекомендуется пользоваться клеями «Силикатный», «Аго», «Марс», «Резиновый», «Момент-1», «Синтетический для бумаги» и др. Для ремонта мебели и различных столярных работ применяют поливинилацетатные клеи «ПВА», «ПВА-М», а также «Синтетический столярный», для склеивания металлов – «Эпоксидный универсальный».

Необходимо знать, что все предметы бытовой химии действуют эффективно только в определенных условиях, которые всегда указаны в прилагаемой инструкции. И прежде чем пользоваться любым препаратом, необходимо внимательно ознакомиться с инструкцией, так как неумелое пользование или хранение может представить потенциальную опасность для здоровья.

МЕДИЦИНСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Более 95% всех лекарств за последние 100 лет вышли из химических лабораторий, и своими успехами современная медицина обязана многочисленным фармацевтическим средствам, доля которых в общем химическом производстве составляет в мире около 12%, а рост их выпуска больше, чем рост всей химической продукции, вместе взятой.

С химической точки зрения лекарственные вещества редко бывают индивидуальными соединениями и чаще всего представляют собой их смеси. Новые медицинские препараты нередко являются результатом поиска многочисленных коллективов, включающих химиков, биологов, медиков и др.

Приведенные далее выборочные сведения о группах медицинских препаратов классифицируют по их основному лечебному действию. Такая классификация носит условный характер, поскольку одно и то же соединение может оказывать различное фармакологическое действие. И конечно, приведенные сведения никоим образом *не должны служить источником самолечения*. Применять любые фармацевтические препараты можно только по назначению врача!

Болеутоляющие средства (анальгетики)



К таким препаратам относят аспирин, основной составляющей частью которого является ацетилсалициловая кислота:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\ OCOCH_3\end{cases}$$

Он обладает также противовоспалительным, противоревматическим и жаропонижающим действием и, кроме того, предотвращает возникновение тромбов в артериях.

К анальгетикам относятся морфин и его метилпроизводное кодеин. Оба соединения принадлежат к классу алкалоидов.

Антигистаминные препараты

Современный напряженный ритм жизни сопровождается увеличением числа заболеваний, таких, как инфаркт, гипертония, ожирение, кариес зубов и всевозможные виды аллергии (т. е. чрезмерной чувствительности организма к специфическим внешним раздражителям – аллергенам). Для всех этих болезней характерно повышенное содержание в крови гистамина – вещества, образующегося при декарбоксилировании аминокислоты гистидина:

$$\text{(имидазолил)}-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{-CO_2} \text{(имидазолил)}-CH_2-CH_2-NH_2$$

гистидин — гистамин

Терапия, например, аллергических заболеваний основана на действии веществ, подавляющих влияние гистамина. Примером антигистаминных препаратов является альфадрил:

$$H_3C-\underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-O-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}H(CH)_2\overset{\ominus}{Cl}$$

Химиотерапевтические средства

К ним относят вещества, токсичные для возбудителей инфекций (вирусов, бактерий, плесени, простейших), но не оказывающие вредного побочного действия на здоровье человека. Химиотерапевтические сред-



ства делят на три категории: *противомикробные* (бактериостатики), *противоопухолевые* (цитостатики) и *противопаразитарные* (виростатики).

К противомикробным относят широко распространенные сульфонамидные препараты, являющиеся сильным ядом для бактерий и сравнительно безобидными для организма человека, например норсульфазол, сульфадиметоксин и др. Они эффективны прежде всего против стрептококковых и стафилококковых заболеваний (скарлатины, ангины, различных воспалительных заболеваний и др.).

По своей антибактериальной активности с сульфонамидными препаратами могут сравниться лишь антибиотики – вещества, которые производятся микроорганизмами и препятствуют росту других микроорганизмов. Помимо первого знаменитого антибиотика – пенициллина, спасшего жизнь многим людям во время Великой Отечественной войны, мировая промышленность выпускает сейчас более 60 наименований антибиотиков, наиболее популярными из которых являются стрептомицин, тетрациклин, мономицин и др.

Антибиотики – очень ценные химиотерапевтические средства, и без них невозможно представить себе современную медицину. Тем не менее сульфонамиды остаются ценными лекарствами в тех случаях, когда антибиотики нельзя применять, например в случае аллергических реакций на определенные их виды.

За прошедшие годы синтезированы тысячи химических соединений и исследовано их биологическое действие. Однако обобщающая теория, которая могла бы четко сформулировать зависимость между химической структурой и фармацевтическим действием, пока отсутствует. Большие надежды возлагают на *биоорганическую химию* – новую науку, возникшую в последние годы на стыке органической химии и биохимии

Рекомендации для оказания первой помощи при химических отравлениях

Вещества, вызывающие отравления	Противоядие
Газообразные вещества	
Пары кислот соляной и серной (при нагревании выше 200 °C)	Свежий воздух, покой
Оксиды азота	Покой. Вдыхание кислорода
Аммиак	Чистый воздух, покой. При потере сознания – искусственное дыхание
Пары бензола	Свежий воздух (избегать охлаждения), покой. Вдыхание кислорода
Пары иода	Вдыхать водяные пары с примесью аммиака, глаза промыть 1%-ным раствором тиосульфата натрия
Оксид серы (IV)	Промывание носа и полоскание полости рта 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Покой
Сероводород	Чистый воздух, в тяжелых случаях – искусственное дыхание, кислород
Хлор	Покой, даже при умеренном отравлении вдыхание кислорода

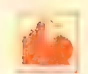
Продолжение

Вещества, вызывающие отравления	Противоядие
Оксид углерода (II), ацетилен	Свежий воздух. Не допускать охлаждения тела. Если дыхание слабое или прерывистое, дать вдыхать кислород. Если дыхание остановилось, делать искусственное дыхание в сочетании с кислородом. Покой
Жидкие и твердые вещества	
Альдегиды	Выпить стакан 0,2%-ного раствора аммиака, а через несколько минут – стакан молока
Аммиака раствор	Пить очень слабый раствор уксусной кислоты или лимонный сок. Вызвать рвоту. Дать растительное масло или яичный белок
Бария растворимые соли	Вызвать рвоту. Дать слабительное (сульфат магния или сульфат натрия)
Бензол	При отравлении через пищевод вызвать рвоту. Дать слабительное, сделать искусственное дыхание и дать вдыхать кислород. Дать кофе
Иод	Вызвать рвоту. Дать 1%-ный раствор тиосульфата натрия, крахмальный клейстер, молоко
Минеральные кислоты	При отравлении через пищевод полоскать рот водой и 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Дать молоко и взвесь оксида магния (10 г оксида магния в 150 мл воды), или известковую воду и растительное масло, или жидкое мучное тесто
Марганцовой кислоты соли (перманганаты)	Дать воды. Вызвать рвоту
Наркотические вещества (диэтиловый эфир, спирты)	Дать или 0,03 г фенамина, или 0,1 г коразола, или 30 капель кордиамина, или 0,5 г бромистой камфоры. После этого дать крепкий чай или кофе. При необходимости делать искусственное дыхание и давать вдыхать кислород
Нитросоединения	Вызвать рвоту. Дать слабительное. Совершенно недопустимо давать спирт, жиры и растительное масло
Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо в молоке

и занимающуюся изучением структуры различных биологически активных соединений в связи с их функциями в организме человека.

Основная задача *биоорганической химии* – выделение из организмов в индивидуальном виде химических соединений, определение их строения, выяснение закономерностей взаимосвязи между структурой и биологическими функциями.

Успехи этой науки помогли понять механизмы ряда процессов в живых организмах, таких, как передача наследственных признаков, механизм иммунитета и др. На практике эти успехи привели к созданию *биотехнологии* – промышленной технологии, использующей биологические объекты (микроорганизмы и др.) и биологические процессы в производстве ценных для хозяйства продуктов.



Основные направления развития современной биотехнологии связаны с решением промышленных проблем, проблем энергетики, продовольствия, здравоохранения, экологии и сырья.

Ярким примером может служить использование биотехнологии для усовершенствования процессов извлечения цветных металлов из сырья. Речь идет в первую очередь о таких металлах, как медь, золото, алюминий, цинк, молибден, которые с помощью так называемых тионовых бактерий удается перевести из нерастворимых в воде сульфидных форм в растворимые сульфаты с последующим использованием традиционных в металлургии способов переработки. Такой микробиологический путь развития металлургии, получивший название *биометаллургии*, применим к очень бедным рудам, и, кроме того, он позволяет извлекать полезные компоненты с выходом 98–99%. В последние годы в нашей стране производят с использованием биометаллургической технологии более 2,5 тыс. тонн меди. Однако темпы развития этой очень прогрессивной технологии явно недостаточны. В США масштаб производства меди этим методом достиг в настоящее время 250 тыс. тонн в год, а к концу столетия предполагается увеличить его вчетверо.

Еще одним интересным примером использования биотехнологии является *метановое брожение*, позволяющее с помощью группы микроорганизмов перерабатывать практически любые органические отходы. Получаемый *биогаз* содержит 50–85% метана и 15–50% углекислого газа и применяется для отопления. Такие биоустановки очень популярны в сельской местности, так как частично решают проблемы охраны окружающей среды.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ



Вычисление относительной молекулярной массы веществ по их формулам

Задача. Рассчитать относительную молекулярную массу сульфата кальция $CaSO_4$.

Решение. Пользуясь таблицей относительных атомных масс, находим их сумму с учетом числа атомов в формуле сульфата кальция:

$$M_r(CaSO_4) = 40 + 32 + 16 \cdot 4 = 136$$

Соответственно находим и массу молекулы сульфата кальция (в а. е. м.):

$$m(CaSO_4) = 40 \text{ а. е. м.} + 32 \text{ а. е. м.} + 4 \cdot 16 \text{ а. е. м.} = 136 \text{ а. е. м.}$$

Ответ. $M_r(CaSO_4) = 136$; $m(CaSO_4) = 136$ а. е. м.

Вычисление отношения масс атомов элементов в сложном веществе по его формуле

Задача. Рассчитать отношение масс атомов элементов в серной кислоте H_2SO_4.

Решение. Пользуясь таблицей относительных атомных масс, находим массы атомов элементов:

$$m(H) = 1 \text{ а. е. м.}$$
$$m(S) = 32 \text{ а. е. м.}$$
$$m(O) = 16 \text{ а. е. м.}$$

Составляем их отношение с учетом числа атомов в формуле серной кислоты:

$$2m(H) : m(S) : 4m(O) = (2 \cdot 1) : 32 : (4 \cdot 16) = 2 : 32 : 64 = 1 : 16 : 32$$

Ответ. $m(H) : m(S) : m(O) = 1 : 16 : 32$.

Вычисление массовой доли элементов по формулам веществ

Задача. Рассчитать массовую долю элементов в сульфате кальция $CaSO_4$.

Решение. Пользуясь таблицей относительных атомных масс, находим относительную молекулярную массу сульфата кальция:

$$M_r(CaSO_4) = 40 + 32 + (16 \cdot 4) = 136$$

Рассчитываем массовую долю кальция в сульфате кальция:

$$\frac{40}{136} = 0{,}29, \text{ или } 29\%$$

Массовая доля серы в сульфате кальция равна:

$$\frac{32}{136} = 0{,}24, \text{ или } 24\%$$

Учитывая, что сульфат кальция, помимо кальция и серы, содержит только кислород, рассчитываем массовую долю последнего как разность:

$$w(O) = 1 - (0{,}29 + 0{,}24) = 0{,}47$$

Ответ. Массовая доля элементов в $CaSO_4$: Ca – 0,29, S – 0,23, O – 0,47.



Нахождение формулы химического соединения по его известным массовым долям элементов. (Звездочкой отмечены задачи повышенной трудности.)

Задача*. Определить химическую формулу соединения, имеющего состав: Na – 27,06%; N – 16,47%; O – 57,47%.

Решение. Находим атомное соотношение элементов в химическом соединении $Na_xN_yO_z$, разделив содержание их в процентах по массе на относительные атомные массы:

$$x:y:z = \frac{27,06}{23}:\frac{16,47}{14}:\frac{57,47}{16} = 1,17:1,17:3,53$$

Меньшее число условно принимаем за единицу и находим следующее атомное отношение:

$$Na:N:O = \frac{1,17}{1,17}:\frac{1,17}{1,17}:\frac{3,53}{1,17} = 1:1:3$$

Ответ. Простейшая формула соединения – $NaNO_3$.

Нахождение химической формулы вещества по его составу и известной массе или относительной плотности этого вещества в парообразном состоянии

Задача*. Определить химическую формулу соединения, состав которого таков: C – 85,7%, H – 14,3%, а 0,5 моль имеют массу 14 г.

Решение. Находим атомное соотношение элементов в химическом соединении:

$$C:H = \frac{85,7}{12}:\frac{14,3}{1} = 7,15:14,3 = 1:2$$

Следовательно, простейшая, но не единственная возможная формула этого соединения CH_2. В общем случае атомному соотношению 1 : 2 соответствуют формулы $(CH_2)n$, где n равно 1, 2, 3, ..., ∞. Для нахождения n в данной конкретной задаче воспользуемся дополнительным условием:

0,5 моль имеет массу 14 г
1 моль » » x

Молярная масса:

$$x = \frac{1\text{ моль}\cdot 14\text{ г}}{0,5\text{ моль}} = 28\text{ г/моль}$$

Ее можно определить и так:

$$n(12 + 1\cdot 2)$$

Следовательно, $n(12 + 1\cdot 2) = 28$, откуда $n = 2$, а истинная формула химического соединения $(CH_2)_2$ или C_2H_4.

Ответ. Химическая формула исследуемого вещества – C_2H_4 (этилен).

Задача. Определить химическую формулу вещества, при сжигании которого в кислороде образовалось 3,6 мл воды и 2,24 л азота (при н. у.). Относительная плотность паров исходного вещества по водороду равна 16.



Решение. Поскольку при сгорании вещества в кислороде образуются вода и азот, то в состав этого вещества входят водород и азот. Находим массу водорода:

18 г H_2O содержит 2 г водорода
3,6 г H_2O » x »

$$x = \frac{3,6\ г \cdot 2\ г}{18\ г} = 0,4\ г$$

(3,6 мл воды имеют массу 3,6 г, так как плотность воды равна 1 г/мл).

Находим массу азота. Согласно закону Авогадро азот количеством 1 моль имеет массу 28 г (при н. у.) и занимает объем 22,4 л:

22,4 л азота имеют массу 28 г
2,24 л » » » x

$$x = \frac{2,24\ л \cdot 28\ г}{22,4\ л} = 2,8\ г$$

Находим атомное соотношение водорода и азота в соединении:

$$H:N = \frac{0,4}{1}:\frac{2,8}{14} = 0,4:0,2 = 2:1$$

Следовательно, общая формула соединений, отвечающих этому соотношению,– $(NH_2)_n$. Для нахождения n воспользуемся дополнительным условием:

$$d(H_2) = \frac{M}{2} = 16$$

$$M = 32$$

Следовательно, $(14 + 2)n = 32$, откуда $n = 2$.

Ответ. Неизвестное вещество имеет химическую формулу $H_2N—NH_2$ (гидразин).

РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗАКОНА АВОГАДРО

Определение плотности и относительной плотности по химической формуле газа или смеси газов

Задача. Вычислить плотность и относительную плотность азота: 1) по водороду, 2) по воздуху, 3) по гелию.

Решение. Пользуясь таблицей относительных атомных масс, находим массу газов количеством 1 моль: $m(N_2) = 28$ г; $m(H_2) = 2$ г; m(возд) = 29 г; m(He) = 4 г. (*Примечание.* Среднюю массу 1 моль воздуха находят, исходя из его среднего состава 21% кислорода и 79% азота (по объему). Объем газов количеством 1 моль равен 22,4 л.

Плотность азота при нормальных условиях составляет:

$$28\ г : 22,4 = 1,25\ г/л$$



Относительные плотности:

$$d(H_2) = \frac{28}{2} = 14;\ d(\text{возд}) = \frac{28}{29} = 0{,}96;\ d(He) = \frac{28}{4} = 7{,}00$$

Ответ. Плотность азота (масса 1 л при н. у.) равна 1,25 г/л. Относительная плотность азота: 1) по водороду равна 14,00; 2) по воздуху — 0,96; 3) по гелию – 7,00.

Вычисление объема газа по химической формуле и известной массе

Задача. Какой объем занимают 22 г оксида углерода (IV) (при н. у.)?

Решение. Пользуясь таблицей относительных атомных масс элементов, вычисляем:

$$M_r(CO_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$
$$M(CO_2) = 44 \text{ г/моль}$$
$$m(CO_2) = 44 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 44 \text{ г}$$

Определяем объем 22 г оксида углерода (IV):

44 г CO_2 занимают объем 22,4 л
22 г CO_2 » » x

$$x = \frac{22 \text{ г} \cdot 22{,}4 \text{ л}}{44 \text{ г}} = 11{,}2 \text{ л}$$

Ответ. 22 г оксида углерода (IV) (при н. у.) занимают объем 11,2 л.

Вычисление массы газа при нормальных условиях по химической формуле и известному объему

Задача. Рассчитать массу 5,6 л оксида азота (IV) (при н. у.).

Решение. Пользуясь таблицей относительных атомных масс элементов, вычислим молярную массу оксида азота (IV) и его массу:

$$M_r(NO_2) = 14 + 16 \cdot 2 = 46$$
$$M = 46 \text{ г/моль}$$
$$m(NO_2) = 46 \text{ г}$$

Рассчитываем массу 5,6 л оксида азота (IV):

22,4 л O_2 имеют массу 46 г
5,6 л O_2 » » x

$$x = \frac{5{,}6 \text{ л} \cdot 46 \text{ г}}{22{,}4 \text{ л}} = 11{,}5 \text{ г}$$

Ответ. 5,6 л оксида азота (IV) имеют массу 11,5 г.

Задача *. Определить состав 0,5 л газовой смеси, содержащей водород и кислород, если плотность смеси по водороду равна 10.

Решение. Пусть x – объем водорода в смеси, тогда объем кислорода равен $(0{,}5 \text{ л} - x)$ л. Масса водорода в смеси равна $\frac{x}{22{,}4 \text{ л}} \cdot 2$ г, а масса кислорода $\frac{0{,}5 \text{ л} - x}{22{,}4 \text{ л}} \cdot 32$ г.



Учитывая, что относительная плотность смеси по водороду равна 10, составляем уравнение:

$$\frac{\frac{2x}{22{,}4\ л} + \frac{0{,}5\ л - x}{22{,}4\ л}\cdot 32\ г}{\frac{0{,}5\ л \cdot 2\ г}{22{,}4\ л}} = 10$$

Решение уравнения относительно x приводит к $x = 0{,}2$ л – объему водорода. Объем кислорода находим как разность: 0,5 л – 0,2 л = 0,3 л. Состав смеси (по объему) находим из пропорции:

0,5 л смеси газов составляет 100%
0,2 л водорода » x

$$x = \frac{0{,}2\ л \cdot 100\%}{0{,}5\ л} = 40\%$$

Содержание кислорода по объему:

$$100\% - 40\% = 60\%$$

Ответ. Газовая смесь содержит 40% (по объему) водорода и 60% (по объему) кислорода.

РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИГОТОВЛЕНИЕМ РАСТВОРОВ

Вычисление массы вещества и растворителя, необходимых для приготовления определенной массы раствора с известной массовой долей растворенного вещества

Задача. Рассчитать, сколько нужно взять воды и 100%-ной серной кислоты для получения 500 г 10%-ного раствора.

Решение. Находим массу 100%-ной серной кислоты для приготовления 10%-ного раствора:

100 г раствора содержит 10 г H_2SO_4
500 г » » x H_2SO_4

$$x = \frac{500\ г \cdot 10\ г}{100\ г} = 50\ г$$

Следовательно, для приготовления 10%-ного раствора H_2SO_4 потребуется воды: 500 г – 50 г = 450 г.

Ответ. Для получения 500 г 10%-ного раствора необходимо взять 450 г воды и 50 г 100%-ной серной кислоты.

Задача *. Как приготовить 50 г 10%-ного раствора серной кислоты, исходя из 96%-ной серной кислоты ($\rho = 1{,}84$ г/см^3)?

Решение. Определим, сколько нужно взять 100%-ной серной кислоты для приготовления 50 г 10%-ного раствора:

100 г 10%-ного раствора H_2SO_4 содержит 10 г 100%-ной H_2SO_4
50 г » » H_2SO_4 » x » H_2SO_4

$$x = \frac{50\ г \cdot 10\ г}{100\ г} = 5\ г$$

Воды необходимо взять: 50 г − 5 г = 45 г.

Рассчитаем, сколько граммов 96%-ного раствора серной кислоты содержит 5 г 100%-ной серной кислоты:

100 г 96%-ного раствора H_2SO_4 содержит 96 г 100%-ной H_2SO_4
x » » H_2SO_4 » 5 г x H_2SO_4

$$x = \frac{100\ г \cdot 5\ г}{96\ г} = 5{,}21\ г,\ или\ \frac{5{,}21\ г}{1{,}84\ г/мл} = 2{,}83\ мл$$

В найденной порции 96%-ного раствора серной кислоты содержится воды: 5,21 г − 5 г = 0,21 г.

Рассчитаем, сколько необходимо взять воды для получения требуемого раствора: 45 г − 0,21 г = 44,79 г.

Ответ. Чтобы приготовить 50 г 10%-ного раствора серной кислоты, нужно к 44,79 мл воды добавить 2,83 мл 96%-ного раствора серной кислоты.

Задача *. К какой массе 40%-ного раствора серной кислоты (ρ = = 1,30 г/мл) надо добавить 100 г 10%-ного олеума, чтобы получить 60%-ный раствор серной кислоты?

Решение. В 100 г 10%-ного олеума содержится 10 г несвязанного оксида серы (VI) и 90 г 100%-ной серной кислоты. Вычислим, сколько оксида серы (VI) в связанном состоянии находится в 90 г 100%-ной серной кислоты:

98 г H_2SO_4 содержит 80 г SO_3
90 г H_2SO_4 » x SO_3

$$x = 73{,}5\ г$$

Всего в олеуме оксида серы (VI): 73,5 г + 10 г = 83,5 г.

В 100 г 40%-ного раствора серной кислоты содержится 40 г 100%-ной серной кислоты. Вычислим массу оксида серы (VI) в связанном состоянии, находящемся в 40 г 100%-ной серной кислоты:

98 г 100%-ной H_2SO_4 содержит 80 г SO_3
40 г » H_2SO_4 » x SO_3

$$x = 32{,}65\ г$$

Аналогично проводим вычисления для 100 г 60%-ного раствора:

98 г H_2SO_4 содержит 80 г SO_3
60 г H_2SO_4 » x SO_3

$$x = 49\ г$$

По условию масса олеума равна 100 г, общее содержание оксида серы (VI) в нем – 83,5 г.

Обозначим массу 40%-ного раствора серной кислоты a, тогда масса оксида серы (VI) в этой порции раствора будет равна $\frac{32{,}65\ г \cdot a}{100\ г}$ г.



Обозначим массу 60%-ного раствора серной кислоты b, тогда масса оксида серы (VI) будет равна $\frac{49\text{ г}\cdot b}{100\text{ г}}$ г.

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} 100\text{ г} + a = b \\ 83{,}5\text{ г} + \dfrac{32{,}65\text{ г}\cdot a}{100\text{ г}} = \dfrac{49\text{ г}\cdot b}{100\text{ г}} \end{cases}$$

Предлагаемая система уравнений является по существу материальным балансом. Первое уравнение оперирует с общей массой получаемого раствора, равной сумме масс объединяемых растворов. Второе уравнение определяет общую массу оксида серы (VI) как сумму масс оксида серы (VI), содержащихся в каждом растворе отдельно.

Решение системы приводит к следующему: $a = 211$ г или $\frac{211\text{ г}}{1{,}3\text{ г/мл}} =$ $= 162$ мл 40%-ного раствора серной кислоты.

Ответ. 162 см^3 40%-ного раствора серной кислоты.

Вычисление массовой доли растворенного вещества при разбавлении концентрированного раствора с определенной массовой долей растворенного вещества

Задача. Какова концентрация раствора, получаемого прибавлением к 50 мл воды 50 мл 96%-ной серной кислоты ($\rho = 1{,}94$ г/мл)?

Решение. Рассчитаем массу 50 мл 96%-ной серной кислоты:

$$50\text{ мл}\cdot 1{,}84\text{ г/мл} = 92\text{ г}$$

Определяем общую массу раствора после разбавления:

$$50\text{ г} + 92\text{ г} = 142\text{ г}$$

Находим массу H_2SO_4 в 50 мл 96%-ной серной кислоты:

100 г 96%-ного раствора H_2SO_4 содержит 96 г 100%-ной H_2SO_4
92 г » » H_2SO_4 » x » H_2SO_4

$$x = \frac{92\text{ г}\cdot 96\text{ г}}{100\text{ г}} = 88{,}32\text{ г}$$

Находим концентрацию серной кислоты после разбавления:

142 г раствора H_2SO_4 содержит 88,32 г H_2SO_4
100 г » H_2SO_4 » x H_2SO_4

$$x = \frac{100\text{ г}\cdot 88{,}32\text{ г}}{142\text{ г}} = 62{,}2\text{ г},$$

или $x = 62{,}2\%$

Ответ. После разбавления в растворе содержится 62,2% серной кислоты.



РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С РАСТВОРИМОСТЬЮ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Вычисление массы кристаллизующегося вещества при охлаждении его насыщенного раствора

Задача. Сколько выделится нитрата бария из раствора, насыщенного при 100 °С и охлажденного до 0 °С, если было взято 50 мл воды? Растворимость нитрата бария (в граммах соли на 100 г воды) при 0 °С равна 5 г, а при 100 °С – 34,2 г.

Решение. Определим, сколько нитрата бария растворяется в 50 мл воды при 100 °С и при 0 °С. Растворимость его при 100 °С – 17,1 г, а при 0 °С – 2,5 г.

Следовательно, из 17,1 г взятой соли в охлажденном до 0 °С растворе останется 2,5 г, а остальная соль выделится из раствора в виде кристаллов: 17,1 г – 2,5 г = 14,6 г.

Ответ. 14,6 г нитрата бария.

РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ

Вычисление массы реагента или продукта реакции по известной массе другого реагента или продукта реакции

Задача. Найти объем выделившегося (при н. у.) водорода и объем израсходованного 50%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1{,}4$ г/мл), реагирующей с цинком, если известно, что при взаимодействии получено 16,1 г сульфата цинка.

Решение.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Определяем молярные массы: $M(Zn) = 65$ г/моль, $M(ZnSO_4) = 161$ г/моль, $M(H_2SO_4) = 98$ г/моль. Находим массы веществ: $m(Zn) = 65$ г, $m(ZnSO_4) = 161$ г, $m(H_2SO_4) = 98$ г.

На основе уравнения реакции определяем объем выделившегося водорода:

при получении 161 г $ZnSO_4$ выделяется 22,4 л H_2
» » 16,1 г $ZnSO_4$ » x H_2

$$x = \frac{16{,}1 \text{ г} \cdot 22{,}4 \text{ л}}{161 \text{ г}} = 2{,}24 \text{ л}$$

Аналогично проводим вычисление для 100%-ной серной кислоты:

для получения 161 г $ZnSO_4$ необходимо 98 г H_2SO_4
» » 16,1 г $ZnSO_4$ » x H_2SO_4

$$x = \frac{16{,}1 \text{ г} \cdot 98 \text{ г}}{161 \text{ г}} = 9{,}8 \text{ г}$$

Рассчитаем, в каком объеме 50%-ного раствора находится найденная масса чистой кислоты:

100 г 50%-ного раствора H_2SO_4 содержит 50 г 100%-ной H_2SO_4
x » » H_2SO_4 » 9,8 г » H_2SO_4

$$x = \frac{9{,}8\ г \cdot 100\ г}{50\ г} = 19{,}6\ г,\ или\ \frac{19{,}6\ г}{1{,}4\ г/мл} = 14\ мл$$

Ответ. Израсходовано 14 мл 50%-ного раствора серной кислоты, выделилось 2,24 л водорода.

Определение массовой доли выхода продукта от теоретически возможного, если известна масса одного из реагентов (и обратная задача)

Задача. Рассчитать, сколько фосфора можно получить из 31 г фосфата кальция при электротермическом восстановлении, если выход последнего составляет 95%.

Решение.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

$M(Ca_3(PO_4)_2) = 310$ г/моль
$m(Ca_3(PO_4)_2) = 310$ г

$M(P) = 31$ г/моль
$m(P) = 31$ г/моль · 2 моль = 62 г

из 310 г $Ca_3(PO_4)_2$ можно получить 62 г P
» 31 г $Ca_3(PO_4)_2$ » » x P

$$x = \frac{31\ г \cdot 62\ г}{310\ г} = 6{,}2\ г$$

6,2 г составляет 100%
x » 95%

$$x = \frac{95\% \cdot 6{,}2\ г}{100\%} = 5{,}89\ г$$

Ответ. 5,89 г фосфора.

Задача. Из 31 г фосфата кальция при электротермическом восстановлении получено 6 г фосфора. Рассчитать выход продукта реакции.

Решение. Известно, что из 31 г фосфата кальция можно получить 6,2 г фосфора (см. решение предыдущей задачи).

6,2 г P составляет 100%
6,0 г P » x

$$x = \frac{6{,}0\ г \cdot 100\%}{6{,}2\ г} = 96{,}8\%$$

Ответ. 96,8%.

Вычисление массы продукта реакции, если известна масса исходного вещества с определенным содержанием примеси

Задача. Сколько потребуется фосфата кальция, содержащего 30% примесей, для получения 6,2 г фосфора?

Решение (уравнение реакции см. выше).

62 г P можно получить из 310 г $Ca_3(PO_4)_2$
6,2 г P » » » x $Ca_3(PO_4)_2$



$$x = \frac{6{,}2\ г \cdot 310\ г}{62\ г} = 31\ г$$

31 г $Ca_3(PO_4)_2$ составляет 70%
x $Ca_3(PO_4)_2$ » 100%

$$x = \frac{100\% \cdot 31\ г}{70\%} = 44{,}3\ г$$

Ответ. 44,3 г фосфата кальция, содержащего 30% примесей.

Вычисление массы продукта реакции при условии, что одно из исходных веществ взято в избытке

Задача. Определить массу осадка, образовавшегося при добавлении к раствору хлорида калия, содержащего 7,45 г KCl, 10 г 85%-ного раствора нитрата серебра.

Решение.

$AgNO_3 + KCl = KNO_3 + AgCl\downarrow$
$M(AgNO_3) = 170$ г/моль
$m(AgNO_3) = 170$ г
$M(KCl) = 74{,}5$ г/моль
$m(KCl) = 74{,}5$ г
$M(AgCl) = 143{,}5$ г/моль
$m(AgCl) = 143{,}5$ г

Находим, сколько молей содержит раствор хлорида калия:

7,45 г : 74,5 г/моль = 0,1 моль

Далее определяем число молей нитрата серебра в 10 г 85%-ного раствора:

100 г раствора содержит 85 г $AgNO_3$
10 г » » x $AgNO_3$

$$x = \frac{10\ г \cdot 85\ г}{100\ г} = 8{,}5\ г,\ или\ \frac{8{,}5\ г}{170\ г/моль} = 0{,}05\ моль$$

Из уравнения реакции видно, что 1 моль нитрата серебра реагирует с 1 моль хлорида калия. Следовательно, нитрат серебра взят в недостатке:

из 1 моль $AgNO_3$ можно получить 1 моль AgCl
» 0,5 моль $AgNO_3$ » » x AgCl

x = 0,5 моль, или 143,5 г/моль · 0,05 моль = 7,175 г

Ответ. В осадок выпадет 7,175 г хлорида серебра.



РАСЧЕТЫ ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ

Вычисление количества теплоты по известному количеству и массе одного из участвующих в реакции веществ

Задача. Рассчитать, сколько теплоты выделяется при сгорании серы массой 1 кг.

Решение. Термохимическое уравнение реакции сгорания серы:

$$S + O_2 = SO_2 + 297 \text{ кДж}$$

Определяем массу серы в граммах, соответствующую молярной массе, т.е. 32 г, и составляем пропорцию:

при сгорании 32 г серы выделяется 297 кДж теплоты
» » 1000 г » » x »

$$x = \frac{1000 \text{ г} \cdot 297 \text{ кДж}}{32 \text{ г}} = 9281{,}2 \text{ кДж}$$

Ответ. При сгорании 1 кг серы выделяется 9281,2 кДж.

Задача. Какой объем кислорода (при н.у.) израсходовался на сгорание угля, если при этом выделилось 1970 кДж?

Решение. Записываем термохимическое уравнение реакции горения угля:

$$C + O_2 = CO_2 + 394 \text{ кДж}$$

Объем (в л) кислорода (при н.у.) равен:

$$V = V_m \cdot \nu$$
$$22{,}4 \text{ л/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 22{,}4 \text{ л},$$

где V_m – молярный объем газов, ν – количество вещества в молях.

Составляем пропорцию:

при сгорании C в 22,4 л O_2 выделяется 394 кДж теплоты
» » C в x O_2 » 1970 кДж »

$$x = \frac{1970 \text{ кДж} \cdot 22{,}4 \text{ л}}{394 \text{ кДж}} = 112 \text{ л}$$

Ответ. Для выделения 1970 кДж теплоты при сгорании угля требуется 112 л кислорода.

РАСЧЕТЫ СОСТАВА СМЕСИ ВЕЩЕСТВ

Расчет состава смеси путем последовательного определения содержания отдельных компонентов

Задача*. Определить состав смеси кремния, алюминия и карбоната кальция, если известно, что при обработке этой смеси раствором гидроксида натрия выделяется 17,92 л газа (при н.у.), а при обработке такой же навески исходной смеси раствором соляной кислоты выделяется также 17,92 л газа (при н.у.), пропускание которого через раствор



гидроксида кальция вызывает образование 16,2 г гидрокарбоната кальция.

Решение.

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow \quad (1)$$
$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow \quad (2)$$
$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow \quad (3)$$
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O \quad (4)$$
$$Ca(OH)_2 + 2CO_2 = Ca(HCO_3)_2 \quad (5)$$
$$M(Ca(HCO_3)_2) = 162 \text{ г/моль}$$
$$m(Ca(HCO_3)_2) = 162 \text{ г}$$

По условию задачи выделилось 16,2 г гидрокарбоната кальция, что составляет 0,1 моль $\left(\frac{16,2 \text{ г}}{162 \text{ г/моль}}\right)$.

Находим объем оксида углерода (IV) по уравнению (*5*):

1 моль $Ca(HCO_3)_2$ получается из 2 моль CO_2
0,1 моль $Ca(HCO_3)_2$ » » x CO_2

x = 0,2 моль, или 22,4 л/моль · 0,2 моль = 4,48 л

Из уравнения (*4*) находим массу карбоната кальция:

1 моль CO_2 выделяется при разложении 1 моль $CaCO_3$
0,2 моль CO_2 » » » x $CaCO_3$

x = 0,2 моль, или $M(CaCO_3)$ = 100 г/моль
100 г/моль · 0,2 моль = 20 г

Следовательно, при взаимодействии алюминия по реакции (*3*) выделяется водорода:

$$17,92 \text{ л} - 4,48 \text{ л} = 13,44 \text{ л, или } \frac{13,44 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,6 \text{ моль}$$

На основе уравнения реакции (*3*) находим массу алюминия:

2 моль алюминия выделяет 3 моль водорода
x » » 0,6 моль »

x = 0,4 моль или $m(Al)$ = 27 г/моль · 0,4 моль = 10,8 г

Объем водорода, выделившегося в реакции (*1*), равен:

$$17,92 \text{ л} - 13,44 \text{ л} = 4,48 \text{ л, или } \frac{4,48 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,2 \text{ моль}$$

Находим содержание кремния в смеси по уравнению (*1*):

1 моль Si выделяет 2 моль H_2
x Si » 0,2 моль H_2

x = 0,1 моль или $m(Si)$ = 28 г/моль · 0,1 моль = 2,8 г

Ответ. 2,8 г кремния; 10,8 г алюминия; 20 г карбоната кальция.

Расчет состава смеси
в случае параллельно протекающих реакций

Задача *. На хлорирование 3 г смеси железа с медью израсходовано 1,12 л хлора (при н. у.). Определить состав смеси металлов.

Решение.

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3 \quad (1)$$
$$Cu + Cl_2 = CuCl_2 \quad (2)$$

Пусть число молей железа в смеси равно x, а число молей меди в той же смеси равно y. Составим систему уравнений, связывая x и y с данными задачи.

Масса железа в граммах равна: $m(Fe) = 56 \cdot x$ г ($M(Fe) = 56$ г/моль), а масса меди: $m(Cu) = 64 \cdot y$ г ($M(Cu) = 64$ г/моль).

Масса металлов в соответствии с условием задачи определяется по уравнению:

$$56x + 64y = 3$$

Второе уравнение получаем, зная массу хлора, израсходованного на хлорирование железа по уравнению (*1*):

на 2 моль Fe требуется 3 моль Cl_2
» x Fe » a Cl_2

$$a = \frac{3 \text{ моль} \cdot x}{2 \text{ моль}} = 1{,}5\,x$$

и на хлорирование меди по уравнению (*2*):

на 1 моль Cu требуется 1 моль Cl_2
» y Cu » b Cl_2

$$b = \frac{y \cdot 1 \text{ моль}}{1 \text{ моль}} = y$$

Общее количество хлора составляет $\frac{1{,}12 \text{ л}}{22{,}4 \text{ л/моль}} = 0{,}05$ моль

Следовательно, второе уравнение будет такое:

$$1{,}5x + y = 0{,}05 \text{ моль}$$

Решаем систему уравнений:

$$56x + 64y = 3$$
$$1{,}5x + y = 0{,}05$$

$x = 0{,}005$ моль, или 56 г/моль $\cdot\ 0{,}005$ моль $= 0{,}28$ г (Fe)

$y = 0{,}0175$ моль, или $64 \cdot 0{,}0175 = 2{,}72$ г (Cu)

Ответ. 0,28 г железа и 2,72 меди.

Задача *. Через катализатор пропущено 89,6 л смеси азота и водорода. После прохождения через катализатор смесь занимает объем, равный 67,2 л. Полученный аммиак растворен в 100,88 мл 12%-ного



раствора аммиака ($\rho = 0{,}95$ г/мл). Определить концентрацию полученного раствора.

Решение.

$$\underset{1\ \text{объем}}{N_2} + \underset{3\ \text{объема}}{3H_2} \rightleftarrows \underset{2\ \text{объема}}{2NH_3}$$

По уравнению реакции из четырех объемов азота и водорода образуется два объема аммиака, т. е. уменьшение объема газов соответствует объему образующегося аммиака. По условию задачи уменьшение объема газовой смеси равно:

$$89{,}6\ \text{л} - 67{,}2\ \text{л} = 22{,}4\ \text{л},$$

что соответствует объему образовавшегося аммиака 1 моль, или 17 г ($M(NH_3) = 17$ г/моль).

Далее находим, сколько чистого аммиака было в использованном растворе:

100 г раствора содержит 12 г NH_3
(100,88 · 0,95) г/мл » » x NH_3

$$x = \frac{(100{,}88\ \text{см}^3 \cdot 0{,}95\ \text{г/см}^3)\,\text{г} \cdot 12\ \text{г}}{100\ \text{г}} = 11{,}5\ \text{г}$$

После добавления новой порции аммиака масса раствора стала равной:

$$100{,}88\ \text{см}^3 \cdot 0{,}95\ \text{г/см}^3 + 17\ \text{г} = 112{,}84\ \text{г}$$

Общая масса аммиака:

$$11{,}5\ \text{г} + 17\ \text{г} = 28{,}5\ \text{г}$$

Определяем массовую долю аммиака в растворе:

112,84 г раствора содержит 28,5 г NH_3
100 г » » x NH_3

$$x = \frac{100\ \text{г} \cdot 28{,}5\ \text{г}}{112{,}84\ \text{г}} = 25{,}4\ \text{г}$$

Ответ. 25,4%-ный раствор аммиака.



ЛИТЕРАТУРА

I

Крестов Г. А., Березин Б. Д. Основные понятия современной химии.– Л.: Химия, ЛО, 1986.

Третьяков Ю. Д., Метлин Ю. Г. Основы общей химии.– М.: Просвещение, 1980.

Глинка Н. Л. Общая химия.– Л.: Химия, ЛО, 1982.

Слейбо У., Персонс Т. Общая химия.– М.: Мир, 1979.

Воскресенский П. И. и др. Справочник по химии.– М.: Просвещение, 1978.

Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.– М.: Химия, 1975.

Популярная библиотека химических элементов/Под ред. И. В. Петрянова-Соколова.– М.: Наука, 1977.

Манолов К. Великие химики.– М.: Химия, 1976.

II

Ахметов Н. С. Неорганическая химия.– М.: Химия, 1975.

Некрасов Б. В. Основы общей химии.– М.: Химия, 1974.

Энциклопедия школьника. Неорганическая химия/ Под ред. И. П. Ашмарина.– М.: Советская энциклопедия, 1975.

III

Потапов В. М., Чертков И. Н. Строение и свойства органических веществ.– М.: Просвещение, 1984.

Потапов В. М., Чертков И. Н. Проверь свои знания по органической химии.– М.: Просвещение, 1986.

IV

Третьяков Ю. Д. и др. Химия и современность.– М.: Просвещение, 1985.

Поллер З. Химия на пути в 3-е тысячелетие.– М.: Мир, 1982.

Юдин А. М., Сучков В. Н., Коростелин Ю. А. Химия для вас.– М.: Химия, 1984.

Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде.– Л.: Химия, 1985.

Материалы будущего.– Л.: Химия, 1985.



НЕКОТОРЫЕ ТРИВИАЛЬНЫЕ, ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТОРГОВЫЕ НАЗВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Аквадаг – коллоидный раствор графита в воде – смазочное средство.

Алмаз – аллотропная форма углерода с тетраэдрической решеткой. Самое твердое из природных веществ; не проводит электрический ток.

Алунд – техническое название плавленой массы, содержащей 95–98% глинозема – Al_2O_3. Широко используется для изготовления огнеупорной и химически стойкой лабораторной посуды (тигли).

Алюмель – сплав на основе никеля, содержащий около 2,5% Al, 2% Mn, 2% Si, 1% Co.

Амальгама – сплав ртути с другими металлами.

Ангидрон – безводный $Mg(ClO_4)_2$ – обезвоживающее средство.

Английская соль – горькая, или эпсомская, соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – используется в медицине как слабительное.

Антихлор – $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Антрацит – каменный уголь высшего качества, состоящий практически из чистого углерода.

Апатит – $Ca_5[(PO_4)_3X]$ – наиболее распространенный минерал, содержащий фосфор, где X–F (фторапатит) или OH (гидроксиапатит).

Аспарит – асбестовое волокно или асбестовая ткань, пропитанные NaOH.

Аустенит – твердый раствор C (от 0 до 2%) в железе.

Белая сажа – тонкодисперсный SiO_2.

Белила – неорганический пигмент (важнейшая составная часть краски):

- *баритовые*, или *бланфикс*,– искусственный $BaSO_4$;
- *литопон* – смесь $BaSO_4$ и ZnS;
- *свинцовые* – основу составляет $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$;
- *титановые* – TiO_2;
- *цинковые* – ZnO.

Бертолетова соль – $KClO_3$.

Болотная руда – $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Бура (тинкал) – $Na_4B_2O_7 \cdot 10H_2O$.

Веселящий газ – N_2O.

Водяной газ – смесь водорода и оксида углерода (II), образующаяся при продувании водяного пара через раскаленный кокс.

Вольфрамовые бронзы – M_xWO_3, где M = Na, K или Ca, $a_x < 1$ – кристаллические вещества, характеризующиеся металлическим блеском и высокой электропроводностью.

Вуда сплав – 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn и 12,5% Cd.

Генераторный газ – смесь азота и оксида углерода (II), образующаяся при продувании воздуха через кокс.

Гипс строительный (алебастр) – $CaSO_4 \cdot O,5H_2O$, легко поглощает воду, превращаясь в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Гидрофиллит – плавленый $CaCl_2$.

Глауберова соль – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Глет – желто-красная кристаллическая модификация PbO.

Горный лен – природный волокнистый асбест.

Горный воск (озокерит) – вещество, встречающееся в природе, бурого или черного цвета, состоящее в основном из насыщенных углеводородов.

Гопкалит – порошок MnO_2, обычно с небольшими добавками CuO, Ag_2O, оксидов кобальта. Применяется как окислитель и компонент некоторых химических источников тока («Крона»).

Графит – кристаллическая форма углерода со слоистой гексагональной решеткой, которая хорошо проводит электрический ток.

Гремучая ртуть – органическая соль ртути (фульминат), взрывающаяся при ударе.

Гуттаперча – *транс*-изомер натурального каучука. Незначительно отличается от каучука по физическим и некоторым химическим свойствам.

Денатурат (денатурированный спирт) – смесь этанола с метанолом (бензолом), обычно с добавлением какого-нибудь красителя, указывающего, что смесь ядовита. Используется в технических целях и как растворитель.

Динамит – взрывчатое вещество, содержащее тринитроглицерин, смешанный с порошкообразным наполнителем (кизельгур, тальк).

Доломит – белый кристаллический минерал, представляющий собой смешанный карбонат кальция и магния.

Жавелевая вода – раствор Cl_2 в разбавленном холодном растворе KOH.

Жесткая вода – вода, в которой мыло плохо образует пену; содержит ионы кальция и магния, образующие нерастворимые соли жирных кислот, составляющих основу мыла.

Жидкое стекло – водный раствор Na_2SiO_3.

Известковое молоко (вода, тесто) – раствор или взвесь $Ca(OH)_2$ различной консистенции.

Известь:

– *негашеная* (кипелка) – CaO;

– *гашеная* (пушонка) – $Ca(OH)_2$;

– *белильная* (хлорная) – смесь $CaCl_2$ и $Ca(ClO)_2$;

– *натронная* – смесь $NaOH$ и $Ca(OH)_2$.

Инфузорная земля – неправильное название диатомовой земли, или кизельгура, – скопления остатков водорослей диатомей, состоящих в основном из SiO_2.

Каломель – Hg_2Cl_2.

Каменная соль – $NaCl$.

Камень:

– *адский* – старое медицинское название $AgNO_3$ (ляпис);

– *винный* – кислый тартрат калия;

– *рвотный* – двойной тартрат $K[C_4H_2O_6Sb(H_2O)]\cdot O, 5H_2O$.

Карбид – бинарное соединение металла с углеродом. Разновидностью карбидов являются ацетилениды, образуемые металлами первой и второй групп.

Кассиев пурпур – золь золота.

Карбин – одна из аллотропных модификаций углерода.

Квасцы – общее название двойных сульфатов $Me^IMe^{III}(SO_4)_2\cdot 12H_2O$, где Me^I = Na, K, NH_4^+; Me^{III} = Al, Fe, Cr.

Киноварь – природный минерал HgS красного цвета.

Клатраты (соединения включения) – соединения, образованные включением молекул галогенов, благородных газов и т. д. в «полости» кристаллического каркаса второго реагента.

Кокс – твердый материал, получаемый прокаливанием угля без



доступа воздуха. Состоит главным образом из чистого углерода.

Кремнезем – очень твердое белое вещество, диоксид кремния. Встречается во многих минералах, например в кварце, песке. Является источником кремния – элемента, широко используемого в электронике.

Кровяная соль:

– *красная* – $K_3[Fe(CN)_6]$;

– *желтая* – $K_4[Fe(CN)_6]$.

Крокус – тонко измельченный Fe_2O_3 или Cr_2O_3, входящий в состав паст для полировки поверхности металлов и стекол.

Купоросы – соли серной кислоты и некоторых тяжелых металлов:

– *железный* – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – зеленый купорос;

– *медный* – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – синий купорос;

– *цинковый* – $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – белый купорос;

– *никелевый* – $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Купоросное масло – техническая серная кислота с содержанием 92–93 масс, % H_2SO_4.

Лабарракова вода – раствор Cl_2 в разбавленном холодном растворе NaOH.

Латунь – сплав меди (60–90%) с цинком; может содержать и другие металлы. Латунь тверже чистой меди и служит ее заменителем.

Лисий хвост – заводские выбросы в атмосферу, содержащие NO_2.

Ляпис – $AgNO_3$.

Магнезия белая – $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$.

Магнезия жженая – MgO.

Малахит – $[Cu(OH)]_2CO_3$.

Массикот – желтая кристаллическая модификация PbO.

Мел – осадочная порода, состоящая из карбоната кальция, образовавшаяся из скелетов микроорганизмов.

Меланж кислотный – смесь концентрированных HNO_3 и H_2SO_4.

Мельхиор – сплав на основе Cu, содержащий 5–33% Ni.

Минеральное масло – любое масло, полученное промышленным способом из нефти.

Мрамор – твердый кристаллический минерал, образующийся из известняка под воздействием тепла и давления в недрах Земли.

Наждак – природный Al_2O_3, темная окраска обусловлена примесями.

Нашатырный спирт – раствор HN_3 в воде.

Нашатырь – NH_4Cl.

Недоокись углерода – $O = C = C = C = O$.

Нитинол – сплав Ti с 45% Ni – проявляет так называемый эффект памяти формы – механически деформированные изделия способны восстанавливать исходную форму после нагревания.

Ойльдаг – коллоидный раствор графита в масле – смазочное средство.

Оксиликвит – смесь жидкого воздуха (жидкого кислорода) с мелким углем или другим пористым горючим материалом – взрывчатое вещество.

Оксилит – технический Na_2O_2.

Олеум – раствор оксида серы (VI) в 100%-ной серной кислоте.

Оловянный камень – SnO_2.

Оловянное масло – $SnCl_4$.

Охры – природные минеральные краски желтого или красного цвета, состоящие из глин, богатых Fe_2O_3, MnO_2, $Fe(OH)_2$ и $Mn(OH)_2$.

Парижская зелень – $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)$.



Пергидроль – водный раствор H_2O_2 (30%).

Пикриновая кислота – 2, 4, 6-тринитрофенол.

Плавиковая кислота – водный раствор HF. Плавиковая кислота – одна из немногих, взаимодействующих с SiO_2, входящим в состав стекол.

Платиновая чернь – специально полученный тонкий порошок металлической платины, проявляющий каталитические свойства.

Поташ – K_2CO_3.

Преципитат – фосфорное удобрение $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Пригорело-уксусный спирт – ацетон.

Роговое серебро – плавленый AgCl.

Родан – $(SCN)_2$ – ядовитое газообразное вещество, которое иногда по его химическим свойствам относят к «псевдогалогенам».

Свинцовый сахар – $Pb(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Селитра – общее название некоторых нитратов:

– *аммиачная* – NH_4NO_3;
– *норвежская* – $Ca(NO_3)_2$;
– *чилийская* – $NaNO_3$;
– *шведская* – $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Серная печень – смесь полисульфидов натрия или калия, полученная сплавлением элементарной серы с Na_2CO_3, или поташом.

Силикагель – гель кремниевой кислоты $SiO_2 \cdot xH_2O$, обладающий большой адсорбционной активностью.

Сода:

– *кальцинированная* – Na_2CO_3;
– *каустическая* – NaOH;
– *кристаллическая* – $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$;
– *питьевая* – $NaHCO_3$.

Соль Грэма – производное полифосфорной кислоты высокой степени полимеризации $(NaPO_3)_n$, применяющаяся для очистки паровых котлов от накипи.

Соль Мора – $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.

Соль Рочелле (сегнетова) – $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ – двойная соль Na–K винной кислоты (тартрат).

Соль Цейзе – одно из первых (1829 г.) полученных соединений с π-связью металл–олефин $K[PtCl_3 \cdot H_2C = CH_2] \cdot H_2O$.

Сталь – сплав железа с 0,15–1,5% углерода. Легированные стали получают добавлением к сплавам Fe–C различных добавок, улучшающих их свойства (Mn, Cr, Ni, V и др.).

Станиоль – тонкая оловянная фольга.

Сулема – $HgCl_2$.

Сурик – Pb_3O_4, порошок ярко-красного цвета.

Сусальное золото – тончайшая золотая фольга; SnS_2 в виде тонких золотистых пластинок.

Сухой лед – твердый CO_2.

Сухой спирт – гексаметилентетрамин, уротропин.

Тол – 2, 4, 6-тринитротолуол (ТНТ) – распространенное взрывчатое вещество.

Томасшлак – побочный продукт при производстве стали, содержащий $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$. Используется как удобрение.

Турнбулева синь – см. **Берлинская лазурь.**

Уайт-спирит – фракция бензина прямой перегонки; органический растворитель для лаков.

Угарный газ – CO.

Ультрамарин – ярко-синий пигмент, получаемый сплавлением каолина, соды и серы; примерный состав $Na_6Al_4Si_6S_4O_{24}$.

Умбра – натуральная краска коричневого цвета; состоит из глины, окрашенной оксидами Mn и Fe.

Фараонова змея – твердый продукт разложения $Hg(SCN)_2$, имеющий объем, в десятки раз превосходящий объем исходной соли.

Философская шерсть – ZnO.

Фулерен – модификация углерода, состоящая из гигантских сферических молекул C_{60}. При легировании K, Cs, Rb получается материал, обладающий сверхпроводящими свойствами.

Хамелеон – $KMnO_4$.

Хлорная вода – раствор Cl_2 в воде.

Хромпик – $K_2Cr_2O_7$.

Хромовая смесь – смесь хромпика и концентрированной H_2SO_4.

Царская водка – смесь концентрированных HCl и HNO_3 (3 : 1), растворяющая золото.

Цемент магнезиальный – материал на основе $Mg(OH)_2$ и $MgCl_2$ с наполнителем. При затвердевании образуется полимерный гидроксихлорид магния.

Цементит – карбид железа Fe_3C.

Цеолиты – алюмосиликаты со строго регулярной структурой пор. Применяются как адсорбенты, катализаторы, молекулярные сита.

Цинковая обманка – природный минерал ZnS.

Чугун – сплав Fe–C (2–5% C).

Шпат исландский – особо чистая прозрачная модификация кальцита $CaCO_3$, проявляющая эффект двойного лучепреломления.

Эманация – различные изотопы радона, образующиеся при радиоактивном распаде тория, актиния и др.

Эссенция уксусная – концентрированный раствор уксусной кислоты (80%); ядовита.

Ярь-медянка – зеленая краска – основная уксуснокислая медь $2Cu(C_3H_3O_2) \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$.

Учебное издание

Третьяков Юрий Дмитриевич
Олейников Николай Николаевич
Кеслер Ярослав Аркадьевич
Лукин Кирилл Анатольевич
Казимирчик Ирина Васильевна

ХИМИЯ. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Зав. редакцией *В. И. Сивоглазов*
Редактор *О. В. Юрченко*
Младшие редакторы *О. В. Агапова, Е. В. Казакова*
Художник *Э. М. Фрам*
Художественный редактор *И. Н. Короткова*
Технический редактор *Г. В. Субочева*
Корректор *М. Ю. Сергеева*

ИБ № 13403

Сдано в набор 28.03.91. Подписано к печати 19.03.92. Формат 60×90 1/16. Бум. офсетная № 2. Гарнит. школьная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 18+0,25 форз.+ вкл. 0,5. Усл. кр.-отт 39,18. Уч.-изд. л. 19,21+0,34 форз.+0,49 вкл. Тираж 105 000 экз. Заказ № 4085

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Министерства печати и информации Российской Федерации. 127521. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Смоленский полиграфический комбинат Министерства печати и информации Российской Федерации. 214020, Смоленск, ул. Смольянинова, 1.

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСН

Р–растворяется; Н–не растворяется; М–мало растворя

Анионы	H^{+}	Li^{+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr
OH^{-}		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н
Cl^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р
PO_4^{3-}	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—
SiO_3^{2-}	Н	Р	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	—
NO_3^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД Н

Li… Rb… K… Ba… Sr… Ca…

… Cr… Fe… Cd… Co… Ni…

…Cu… Hg… Ag… Pd… Pt…

ОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

тся; — не существует или в водной среде разлагается

атионы											
Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ag^{+}	Hg^{+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}
Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р
Р	—	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М	—
Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	—	—
Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Н	Р	Р
Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—
Н	Н	—	—	Н	Н	—	—	—	Н	—	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

АПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Na... Mg... Al... Mn... Zn...

Sn ... Pb ... | H... | Sb... Bi...

. Au

